Über oligomere und polymere Heteroarylenvinylene mit Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Lothar Brandt
aus Berlin

1975

Über oligomere und polymere Heteroarylenvinylene mit Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Lothar Brandt
aus Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Kossmehl

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 1. 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Druck: Der Präsident der Freien Universität Berlin – Zentrale Universitätsdruckerei V aA 4, 1 Berlin 41

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin (FB 21, WE 2) durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, für den Themenvorschlag und für wertvolle Hinweise sowie für sein stets förderndes Interesse im Verlauf dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Kossmehl danke ich für viele Ratschläge und seine wohlwollende Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin dem technischen Personal des Instituts für die Anfertigung von Spektren sowie für die Durchführung von Mikroanalysen und verschiedenen Messungen.

Nicht zuletzt danke ich meinen Kollegen, Diplomanden und Doktoranden der Arbeitsgruppen von Prof. Dr. G. Manecke und Prof. Dr. G. Kossmehl, für viele anregende Fachdiskussionen.

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	7
2.	Problemstellung	9
3.	Spezieller Teil	12
3.1.	Synthesen	12
3.1.1.	Diskussion der Synthesemethoden	12
3.1.1.1.	PHILLIPS - Kondensation	13
3.1.1.2.	WITTIG - und KNOEVENAGEL - Kondensation	15
3.1.2.	Darstellung von Vorprodukten	19
3.1.2.1.	Benzimidazolderivate	19
3.1.2.2.	Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolderivate	20
3.1.2.2.1.	Tetraminobenzole	22
3.1.2.2.2.	Chlormethylprodukte und WITTIG - Salze	25
3.1.2.2.3.	Dimethylverbindungen	27
3.1.2.2.4.	Versuche zur Darstellung des Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol-2.6-dicarboxaldehyds	28
3.1.2.3.	Aromatische Mono- und Dialdehyde	29
3.1.3.	Modellsubstanzen	31
3.1.3.1.	Verbindungen mit einer Vinylen- bzw. Butadienyleneinheit	33
3.1.3.2.	Verbindungen mit zwei Vinylen- bzw. Butadienyleneinheiten	37
3.1.3.3.	Produkte mit ionischen Strukturen	40
3.1.3.4.	Versuche zur Darstellung größerer oligomerer Systeme	43
3.1.4.	Polykondensationen	44
3.1.4.1.	Polykondensationen nach der WITTIG - Methode	44
3.1.4.2.	Kondensation von aktiven Methylgruppen mit Aldehyden	47
3.1.4.3.	Versuche zur Molmassenbestimmung der Polykondensate	50
3.2.	Spektroskopische Eigenschaften der Produkte	52

3.2.1.	IR - Spektren	53
3.2.2.	Elektronenspektren	57
3.3.	Leitfähigkeitsuntersuchungen	60
3.4.	Thermoanalytische Untersuchungen	66
4.	Zusammenfassung	69
5.	Experimenteller Teil	74
5.1.	Geräte	74
5.2.	Vorprodukte	74
5.3.	Modellverbindungen mit konjugierten π-Elektronensystemen	82
5.4.	Polykondensate	95
6.	Literaturverzeichnis	99

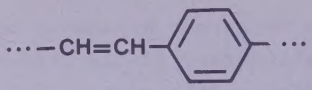
1. Einleitung

Innerhalb der großen Menge der bekannten organischen Verbindungen ist die Zahl derer, die im reinen festen Zustand meßbare elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, vergleichsweise gering. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um nichtionische Verbindungen, die durch das Vorhandensein konjugierter π-Elektronensysteme relativ leicht delokalisierbare Bindungselektronen besitzen, die beim Anlegen von elektrischen Spannungen als Ladungsträger fungieren. Die Gesamtleitfähigkeit eines festen organischen Körpers hängt, abgesehen von der Delokalisierbarkeit der Ladungsträger, auch in hohem Grade von deren Uebergangsmöglichkeiten zwischen den Einzelmolekülen und damit von der Festkörperordnung des Systems ab[1),2)].

Für elektrische Leitfähigkeiten günstige chemische Strukturen stellen größere konjugierte Doppel- und Dreifachbindungssysteme sowie aromatische bzw. heteroaromatische Einheiten dar, die wiederum mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Konjugation stehen[1)-5)]. Bei Anwesenheit geeigneter Gruppierungen kann durch Komplexierung mit anorganischen Reagentien, wie z.B. Metallsalzen, eine Erhöhung der Delokalisierbarkeit und damit der Leitfähigkeit erreicht werden[6)-13)]. Weiter sind starke Ladungs-Uebertragungs-Komplexe mit zum Teil anorganischen oder auch rein organischen Komponenten unter diesem Gesichtspunkt zu nennen[3b),14)-20)].

Da die Delokalisierbarkeit von π-Elektronen mit der Größe des konjugierten Systems zunimmt, liegt es nahe, zur Erzielung besonders hoher elektrischer Leitfähigkeiten nach polymeren Strukturen zu suchen, die in der Hauptkette ein vollständig konjugiertes π-Elektronensystem besitzen. Derartige Systeme sind, abgesehen von eventuellen sterischen Hinderungen durch Seitenkettensubstitution, nahezu völlig planar aufgebaut, sodaß weitgehende Ueberlappung zu einem einheitlichen π-Elektronensystem stattfinden kann[3a),5)]. Ein synthetisch relativ leicht zugängliches und stabiles System dieser Art stellt das Poly(p-phenylenvinylen) dar, das eine

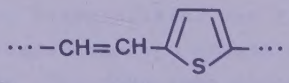
elektrische Dunkelleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$ besitzt[4].



Dieser Körper, dem als Modellverbindung das Stilben analog ist, kann als Grundkörper einer Reihe von Polymeren angesehen werden, die durch eine regelmäßige Folge von Arylen- und Vinyleneinheiten in alternierender Reihe gekennzeichnet sind.

Es hat sich gezeigt, daß Substitution am aromatischen Kern durch elektronenspendende Substituenten wie $-OCH_3$ oder $-N(CH_3)_2$ infolge teilweiser Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Heteroatoms in die Konjugation der Arylkerne und damit in das gesamte π-System eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt[2),21),22)].

Die Einführung zusätzlicher elektronenliefernder Einheiten ist andererseits direkt in der Hauptkette möglich, wenn der p-Phenylen-Kern durch einen stickstoff- oder schwefelhaltigen Heterocyclus ersetzt wird. Hierbei hat sich das Thiophensystem als π-Ueberschuß-Aromat als besonders wirksam erwiesen[1),4)]



(Leitfähigkeit bei Raumtemperatur: $3{,}8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$)[1)].

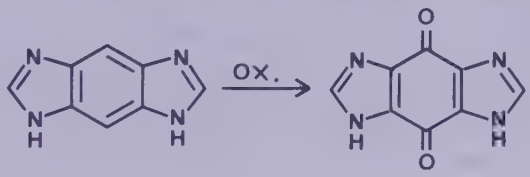
Auch regelmäßige Strukturen des Typs

sind dargestellt und untersucht worden (Ar^1, Ar^2 = p-Phenylen-, substituierte p-Phenylen- oder heterocyclische Kerne)[2),4),22),23)]. Durch gezielten Einbau von aromatischen bzw. heteroaromatischen Systemen ergibt sich somit eine große Vielfalt von Kombinationsmöglichkeiten.

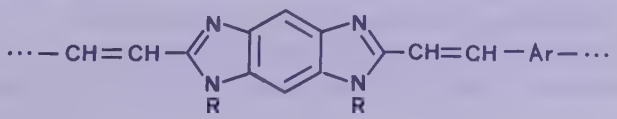
2. Problemstellung

Die ersten Untersuchungen über elektrische Leitfähigkeiten organischer Verbindungen wurden am Anthracen durchgeführt[24]. Obwohl die spezifische Dunkelleitfähigkeit des Anthracens von $\sigma = 2 \cdot 10^{-16}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ diese Verbindung noch als Isolator ausweist (unter $10^{-13}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$) , erschien es interessant, ähnlich gebaute heterocyclische Systeme nach Einbau in eine konjugierte Polymerkette zu untersuchen.

Im Benzo[1.2-d;4.5-d'] diimidazolgerüst liegt ein Heterocyclus vor, dessen chemische Eigenschaften denen des Anthracens zum Teil ähneln. So ist der Grundkörper z.B. leicht durch Oxydation in das entsprechende Chinon zu überführen[25].

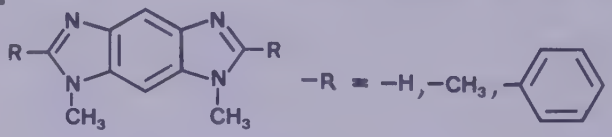


Das Benzo[1.2-d;4.5-d'] diimidazolsystem ist zum andern relativ gut synthetisch zugänglich und von bemerkenswerter Beständigkeit gegen thermische Einflüsse. Diese Eigenschaft, die auch die analogen Heterocyclen Imidazol und Benzimidazol in geringerer Weise auszeichnet, wird auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der imidazolischen NH-Gruppierungen zum tertiären Imidazolstickstoff des Nachbarmoleküls im Festkörper zurückgeführt[26]. Da hierbei größere Molekülaggregate resultieren, sollte sich dieser Umstand auch auf die elektrischen Leitfähigkeiten in dieser Verbindungsklasse insofern auswirken, daß bei Stromdurchgang der Uebergang von Ladungsträgern von einem Molekül auf seinen Nachbarn erleichtert wird. Hierüber könnte nun ein Vergleich von Polymeren der allgemeinen Struktur (-R = -H)

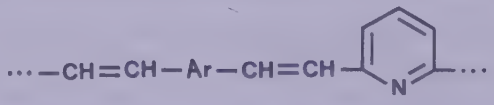


bzw. deren Modellverbindungen mit analogen Produkten, die jeweils am sekundären Ringstickstoff substituiert sind (-R ≠ -H), Aufschluß geben. Das Fehlen von NH-N-Wasserstoffbrücken bei derartig substituierten Produkten würde sich dann leitfähigkeitsmindernd auswirken.

In neuerer Zeit wurden Elektronendichteberechnungen an in 1.7- Stellung methylierten Benzodiimidazolen durchgeführt[27].



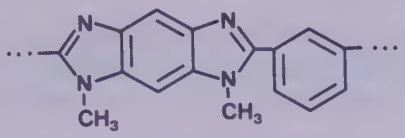
Diese ergaben für den mittleren benzolischen Ring an allen C-Atomen einen Ladungsüberschuß, während die 2.6-ständigen C-Atome der Imidazolringe eine jeweils positive Partialladung aufweisen. Die Summe der Partialladungen an allen acht C-Atomen des Gesamtsystems ist positiv, sodaß der Heterocyclus als π-Mangel-Aromat anzusehen ist. Polymere der Struktur



in denen der Pyridinkern als typischer π-Mangel-Heterocyclus eingebaut ist, besitzen im allgemeinen keine besonders guten elektrischen Leitfähigkeiten[3b),22)], jedoch geht in diesem Fall die Kettenverknüpfung über die 2.6-Stellungen des Pyridins. Eine derartige m-Verknüpfung unterbricht aber die Konjugation des Gesamtsystems und muß sich schon daher leitfähigkeitsmindernd auswirken[4)]. Es erschien darum weiterhin interessant, auch einen π-Mangel-Heterocyclus in einem p-ähnlichen Einbau, der sich durch die Verknüpfung über die 2.6-Stellungen des Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystems ergibt, zu untersuchen.

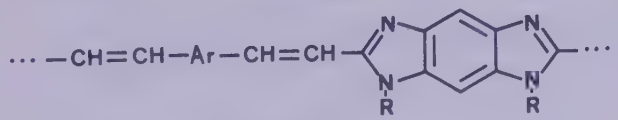
Das Benzodiimidazolsystem hat in der Polymerchemie bereits Beachtung bei der Erstellung hochtemperaturstabiler Produkte gefunden, die in der Hauptkette diesen Baustein

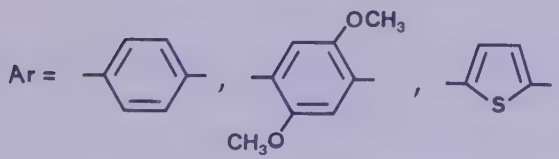
enthalten. MARVEL erhielt Polymere mit ausgezeichneten Thermostabilitäten und entwickelte zu deren Darstellung verschiedene, in der Praxis einfach zu realisierende Synthesen[28)-31)]. Die Autoren verbrückten die aromatischen Systeme stets direkt, z.B. in der Art:

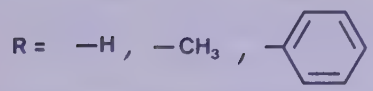


Die hierzu benützten Methoden schienen allerdings bei der Darstellung polymerer, vinylenverbrückter Strukturen nicht unbedingt anwendbar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war somit die gezielte Synthese von konjugierten polymeren Systemen, die in der Hauptkette das Gerüst des Benzo[1.2-d;4.5-d'] diimidazols, regelmäßig alternierend mit Vinylen- sowie Arylen- oder Heteroaryleneinheiten, enthalten, sowie die Darstellung analoger Modellverbindungen.







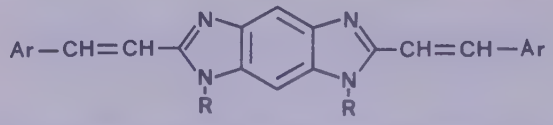
Die Substanzen sollten auf elektrische Leitfähigkeiten, Anregungsenergien des π-Elektronensystems sowie allgemeine spektrale und chemische Charakteristika untersucht werden. An Hand der gewonnenen Ergebnisse wären dann Vergleichsmöglichkeiten mit den Eigenschaften bekannter analoger Verbindungen gegeben.

3. Spezieller Teil

3.1. Synthesen

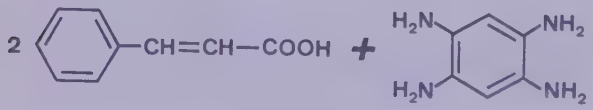
3.1.1. Diskussion der Synthesemethoden

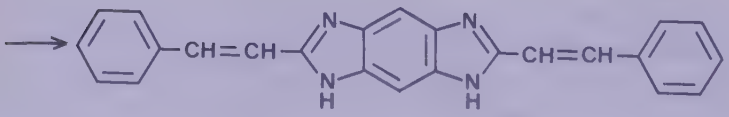
Zur Ermittlung brauchbarer Synthesemöglichkeiten für polymere Systeme des skizzierten Typs (s. S. 11) sollten zunächst in Analogreaktionen Modellverbindungen der Art



dargestellt werden. Hierzu waren zwei prinzipiell unterschiedliche Wege denkbar:

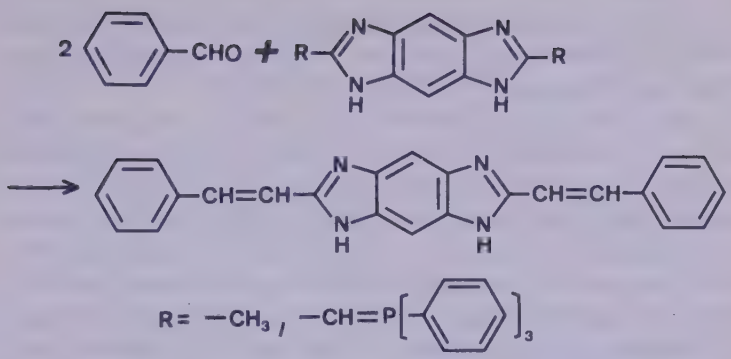
a) Umsetzung von ungesättigten Carbonsäuren mit 1.2.4.5-Tetraminobenzolen nach dem Prinzip der PHILLIPSschen Synthese[32)-34)], z.B.





Anstelle der freien Säure sollten auch geeignete Säurederivate[30),31)] oder die entsprechenden Aldehyde[35)] bzw. deren Natriumhydrogensulfit-Verbindungen[29)] eingesetzt werden können.

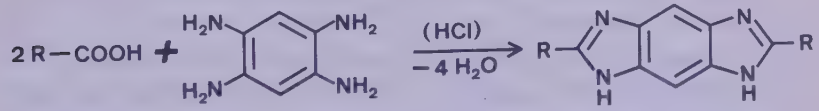
b) Umsetzung aromatischer Aldehyde mit heterocyclischen aktiven Dimethylverbindungen im Sinne der KNOEVENAGEL-Kondensation oder mit entsprechenden Phosphor-Yliden nach dem Prinzip der WITTIG-Olefinierung[36a,b)], z.B.



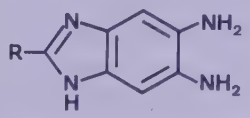
Im folgenden seien die Anwendungsmöglichkeiten dieser Synthesewege im einzelnen diskutiert.

3.1.1.1. PHILLIPS-Kondensation

1.2.4.5-Tetraminobenzol ist äußerst oxydationsempfindlich und an der Luft nur in Form seines Tetrahydrochlorids einigermaßen beständig. Seine Kondensation mit Carbonsäuren erfolgt in verdünnter Salzsäure als Reaktionsmedium gemäß:



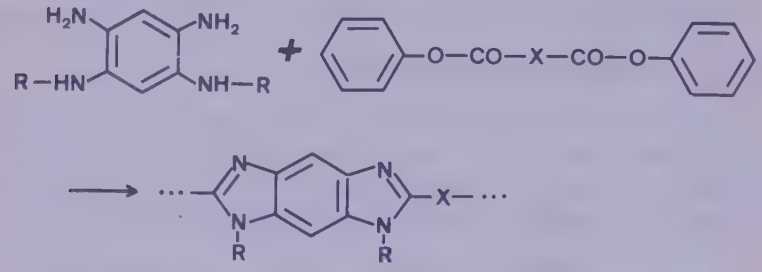
Die Reaktion führt zu Ausbeuten von maximal 55 %, wobei stets dunkelgefärbte Nebenprodukte anfallen. Die im Reaktionsverlauf intermediär entstehenden 5.6-Diamino-benzimidazole



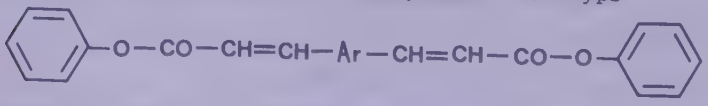
zeigen gegenüber einfachen aromatischen o-Diaminen bei der Weiterreaktion mit Carbonsäuren verminderte Reaktionsfähigkeiten. Diese sind auf den durch MO-Berechnungen bestätigten, nur wenig aromatischen Charakter des Benzolkerns im Benzimidazolsystem zurückzuführen[37]. Die zweite Teilreak-

tion verläuft daher langsamer als die erste und erfordert drastischere Reaktionsbedingungen. Ebenso wie das Ausgangsprodukt Tetraminobenzol sind die 5.6-Diamino-benzimidazole oxydationsempfindlich[37]. Das Auftreten von Nebenprodukten ist somit hinreichend erklärt. Die Reaktion von Tetraminobenzol mit Zimtsäure gemäß der formulierten Gleichung wurde in einer tschechischen Arbeit durchgeführt[38]. Die Autoren konnten jedoch das erwartete Produkt nicht rein isolieren.

Polykondensationen dieser Art wurden in abgewandelter Form durch Einsatz der reaktionsfähigeren Diphenylester der Dicarbonsäuren unter Verwendung von Polyphosphorsäure als Kondensationsmittel oder in der Schmelze erfolgreich durchgeführt[31),39].

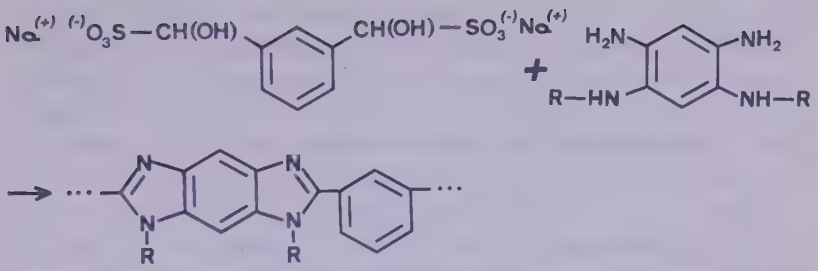


Die so erhaltenen Polymeren zeichneten sich vor allem durch hohe Thermostabilitäten aus. Für die Synthese der zur Diskussion stehenden vinylenhaltigen Polymeren würden jedoch nach dieser Methode Diphenylester des Typs

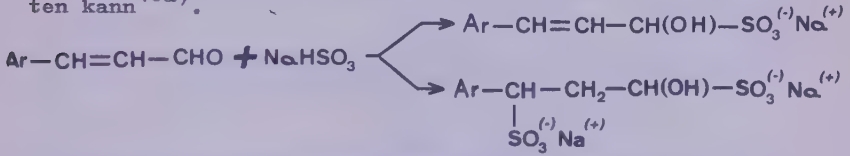


benötigt, die nur umständlich zugänglich sein dürften. Versuche dieser Art wurden daher nicht beabsichtigt.

Interessanter erschien hingegen der Einsatz von Hydrogensulfitverbindungen aromatischer Aldehyde, durch den MARVEL zu entsprechenden polymeren Produkten gelangte[29] (Gleichung s. S. 15). Die Anwendung dieser Methode wurde jedoch auf die Darstellung von Modellverbindungen unter Verwendung von Hydrogensulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde wie z.B.



Zimtaldehyd beschränkt. Deren für Polykondensationen unerläßliche Reinheit erschien nicht gesichert. Es ist bekannt, daß bei der Synthese von Hydrogensulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde aus Aldehyd und $NaHSO_3$ als Konkurrenzreaktion Anlagerung von $NaHSO_3$ an die Doppelbindung auftreten kann[40a].

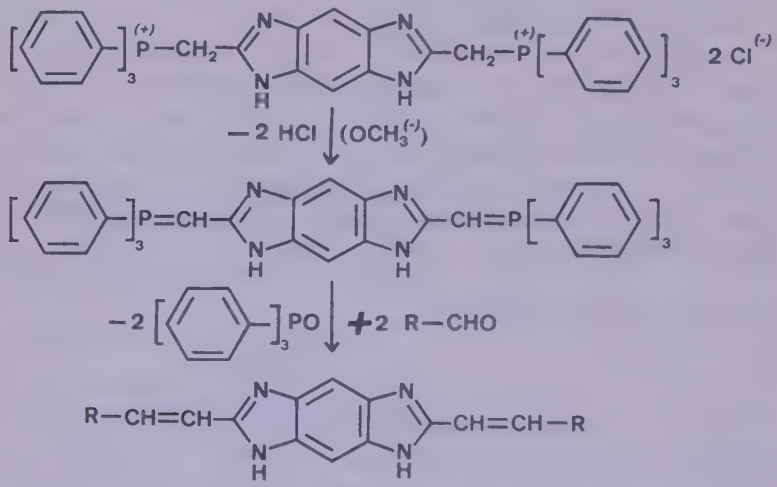


Die Abtrennung so gebildeter Nebenprodukte ist nur schwer möglich. Zudem ist der Mechanismus der MARVEL-Synthese nicht geklärt, und die Frage von Nebenreaktionen erschien ebenfalls problematisch. So wurde z.B. bei Modellversuchen eine H_2S-Entwicklung beobachtet, die nicht ohne weiteres plausibel erschien. Aus diesen Gründen wurde die genannte Methode nicht auf die Synthese von Polykondensaten angewendet.

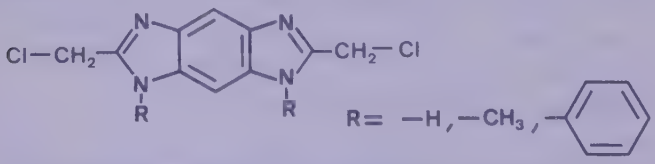
3.1.1.2. WITTIG- und KNOEVENAGEL-Kondensation

Die hier genannten Verfahren boten eine Reihe von Vorteilen. Zum einen war das Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystem in einer Ausgangskomponente bereits vorgefertigt und ließ infolge der Beständigkeit dieser Verbindungsklasse keine unerwünschten Nebenreaktionen bei der Kondensation erwarten, zum andern waren die benötigten Aldehyd-Komponenten relativ leicht zugänglich.

Wurde die WITTIG-Olefinierung als Synthesemethode gewählt, mußte, wie bei diesem Verfahren üblich, unter N_2 gearbeitet werden, um Oxydationen der Phosphorylide durch Luftsauerstoff auszuschließen. Die Phosphorylide wurden im Reaktionsgemisch durch Behandlung der eingesetzten Triphenylphosphoniumsalze mit starken Basen freigesetzt. Eine Modellreaktion sei hier formuliert:



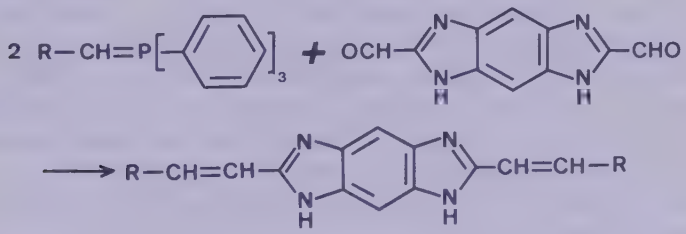
Die quartären Phosphoniumsalze sollten durch Umsetzung der entsprechenden Bis-chlormethylverbindungen mit Triphenylphosphin leicht darzustellen sein.



Die WITTIG-Methode war jedoch nicht in allen Fällen anwendbar. So scheiterte ihre Uebertragung auf die Systeme des 1.7-Dimethyl- sowie 1.7-Diphenyl-benzodiimidazols an den Synthesen der 2.6-Bis-chlormethylprodukte, die nicht oder nur in unbefriedigender Ausbeute erhalten werden konnten. Ein weiterer Nachteil war darin zu sehen, daß die bei

der WITTIG-Synthese gebildeten Olefinsysteme als cis-trans-Isomerengemische anfallen. Da cis-Anteile im allgemeinen die elektrischen Leitfähigkeiten konjugierter Systeme herabsetzen[1),4)], wurden zum Teil langwierige Umlagerungsverfahren erforderlich, um aus dem Reaktionsgemisch die reinen all-trans-Produkte zu erhalten. Diese Methoden führten zudem zu Ausbeuteverminderungen.

Trotz der genannten Schwierigkeiten bot das Verfahren einen übersichtlichen und eindeutigen Syntheseweg, nach dem sich zumindest einige Modellsubstanzen darstellen ließen. Die naheliegende "Umkehrung" der allgemeinen Reaktionsgleichung gemäß

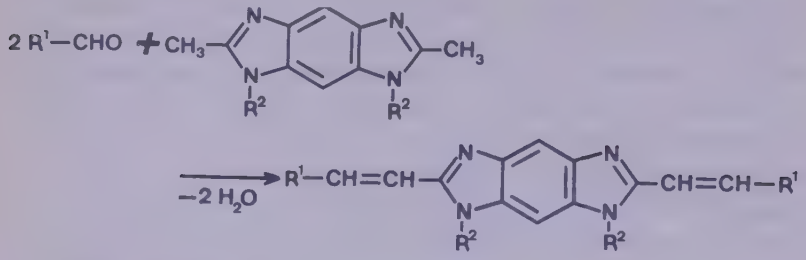


scheiterte an der Unzugänglichkeit der hierzu benötigten Dialdehyde der Benzodiimidazole.

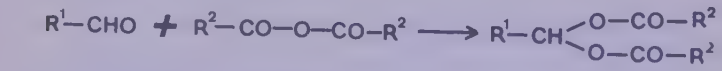
Bei der Synthese von Polykondensaten nach der WITTIG-Methode trat ein weiterer Nachteil auf. Die Schwerlöslichkeit von Verbindungen, die das Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystem enthalten, führte, da notwendigerweise in Lösung, z.B. in Dimethylformamid, gearbeitet werden mußte, zu vorzeitiger Ausfällung von Produkten niederen Kondensationsgrades, die somit der Weiterreaktion entzogen wurden.

Die besten Voraussetzungen für eine allgemein anwendbare Synthesemethode für Modellsubstanzen und Polykondensate der gewünschten Strukturen ließ die direkte Kondensation von 2.6-Dimethyl-benzodiimidazolen mit Aldehyden erwarten. Die als KNOEVENAGEL-Reaktion bekannte Kondensation von aktiven Methylengruppierungen mit Carbonylverbindungen zu C=C-Doppelbindungssystemen geschieht mit geeigneten Katalysatoren. Aktive Methylverbindungen sind z.B. durch die Gruppierung

$-N=C\langle^{CH_3}$ gekennzeichnet, die auch in den hier formulierten Dimethylprodukten anzutreffen ist.



Die Reaktionsfähigkeit derartiger Methylverbindungen hängt sowohl von der Aktivierung der Methylgruppe wie auch von den katalytischen Bedingungen ab. Als Katalysatoren kamen starke Basen wie Piperidin oder Alkalialkoholate in Betracht[36a], die jedoch in diesen speziellen Fällen versagten. Erfolgreich verliefen hingegen Kondensationsversuche, bei denen Benzoesäure- oder Acetanhydrid als Katalysator eingesetzt wurde[23]. Bei derartigen Reaktionen wird die Aldehydkomponente gemäß



aktiviert[40b]. Die so gebildeten Aldehydderivate sind offensichtlich Kondensationsreaktionen mit nur schwach aktivierten Methylgruppen bei höheren Temperaturen zugänglich. Dabei fallen die entstehenden Olefine zu nahezu 100 % in der trans-Form an, sodaß sich Umlagerungen erübrigen[23].

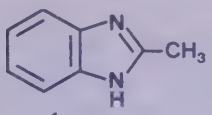
Der bei diesem Verfahren übliche Einsatz des Anhydrids als Lösungsmittel erlaubte die Durchführung der Kondensationen bei relativ hohen Temperaturen, insbesondere bei der Verwendung von Benzoesäureanhydrid. Unter diesen Bedingungen erfolgte auch bei Polykondensationsansätzen keine vorzeitige Ausfällung niedrig kondensierter Produkte aus dem Reaktionsgemisch. Aus diesen Gründen wurde die zuletzt genannte Methode als optimal für die Darstellung von Polykondensaten mit Benzodiimidazolylenvinylen-Struktur angesehen.

3.1.2. Darstellung von Vorprodukten

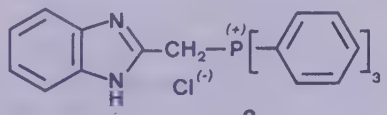
Für die Darstellung der beschriebenen Polykondensate und deren oligomeren Modellverbindungen wurden verschiedene Ausgangsprodukte benötigt. Zu diesen gehören Benzimidazol- und Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolderivate sowie aromatische Mono- und Dialdehyde. Auf die Darstellung dieser Verbindungen soll im vorliegenden Abschnitt eingegangen werden.

3.1.2.1. Benzimidazolderivate

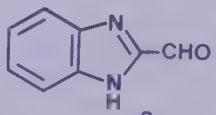
Zur Synthese von Modellsubstanzen wurden folgende, in 2-Stellung substituierte Benzimidazole eingesetzt:



1

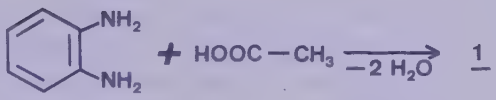


2

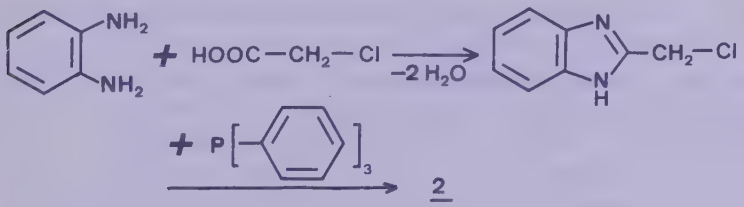


3

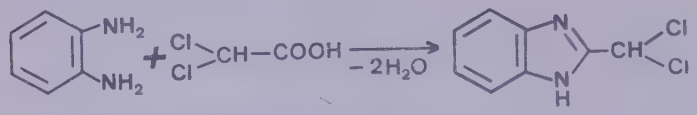
1 wurde gemäß

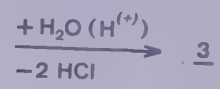


nach bekannten Vorschriften synthetisiert[34]. Zur Synthese von 2 wurde die bekannte Chlormethylverbindung dargestellt[41] und mit Triphenylphosphin umgesetzt.

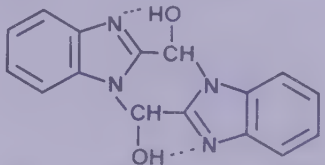


Für die Darstellung von 3 sind mehrere Verfahren bekannt[42)-46)]. Von diesen erwies sich folgender Syntheseweg als günstig[42),46)]:





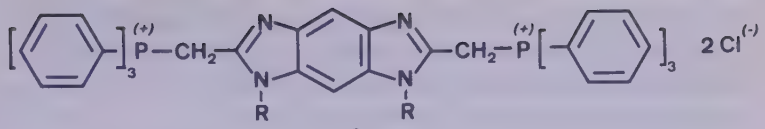
Der Aldehyd 3 liegt in fester Form nicht als solcher vor, sondern als Dimeres der Struktur



das als doppeltes Halbaminal von zwei Molekülen 3 anzusehen ist[46)]. Trotz des Vorliegens dieser Struktur gibt die Verbindung im allgemeinen die Reaktionen des Monomeren 3, wie die Befähigung zur Acyloin-Kondensation[46)], zur WITTIG-Olefinierung sowie die Reaktionsfähigkeit gegenüber $NaHSO_3$[46)] beweisen. Das Massenspektrum zeigte das Signal M^+ von 3, hingegen ist im IR-Spektrum keine Carbonyl-Absorption erkennbar[46)]. Der Einfachheit halber sei der Benzimidazol-2-carboxaldehyd in den folgenden Abschnitten durch die Formel 3 symbolisiert.

3.1.2.2. Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolderivate

Es war geplant, folgende Benzodiimidazolderivate für Kondensationsreaktionen einzusetzen:

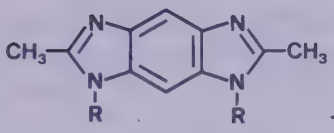


4 – 6

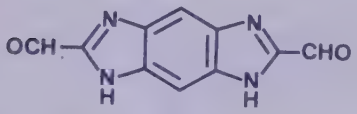
-R = -H : 4 , 7

-R = $-CH_3$: 5 , 8

-R = : 6 , 9

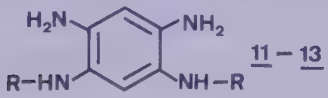


7 – 9



10

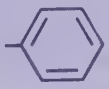
Zur Synthese dieser Verbindungen wurden die 1.2.4.5-Tetraminobenzole 11 - 13 benötigt, deren Kondensation mit Chloressigsäure im Sinne der PHILLIPS-Synthese zu den Chlormethylverbindungen 14 - 16 führen sollte[47].

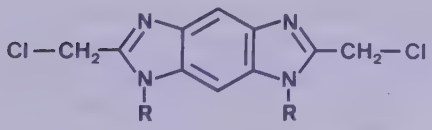


11 – 13

-R = -H : 11 , 14

-R = $-CH_3$: 12 , 15

-R =  : 13 , 16

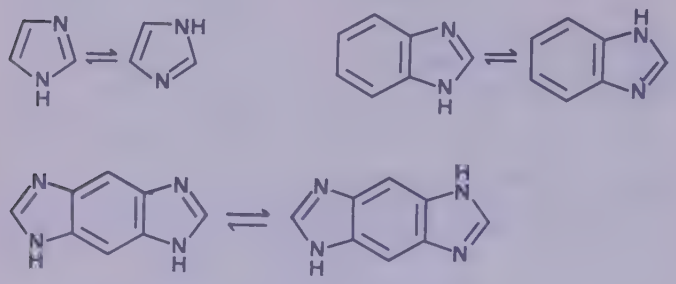


14 – 16

Diese sollten sich mit Triphenylphosphin weiter zu den WITTIG-Salzen 4 - 6 umsetzen lassen.

Anmerkung: Für alle am Stickstoff nicht substituierten Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolkörper (z.B. 4, 7, 10 und 14) ist hier wie auch in den anderen Abschnitten die Formulierung als 1.7-Dihydro-Struktur anstelle der ebenfalls möglichen 1.5-Dihydro-Form gewählt worden, um eine Vereinheitlichung der Formelschreibweise bezüglich der N-substituierten Produkte zu erreichen, deren 1.7-Disub-

stitutionsstruktur durch Synthese gesichert ist. In ähnlicher Weise wie beim Imidazol und Benzimidazol[26] liegt auch hier eine Tautomerie vor, die die Unterscheidung von 1.5- und 1.7-Dihydro-Struktur des Benzodiimidazolgerüsts nicht zuläßt.



3.1.2.2.1. Tetraminobenzole

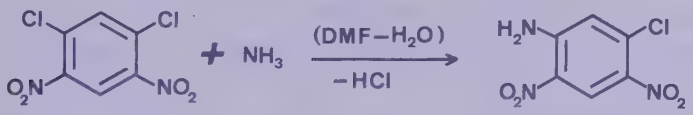
Von den Tetraminobenzolen 11 - 13 ist allein das N-Phenylprodukt 13 als freie Base an der Luft einigermaßen stabil. Die Tetramine 11 und 12 ließen sich hingegen nur in Form ihrer Tetrahydrochloride 17 = 11·4 HCl und 18 = 12·4 HCl isolieren und verarbeiten.

Die Tetraminobenzole 11 - 13 bzw. deren Hydrochloride 17 und 18 sind bekannt[28),31),47),48)]. Da sie jedoch nur umständlich zugänglich sind, soll auf ihre Synthese näher eingegangen werden. Diese verläuft üblicherweise nach folgendem Reaktionsschema:

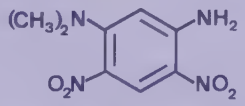
Während die Umsetzung von 1.5-Dichlor-2.4-dinitrobenzol mit Anilin zu 21 glatt verlief[31], mußte bei den analogen Umsetzungen mit NH_3 bzw. Methylamin zu 19 bzw. 20 gemäß den Literaturangaben in einer Schmelze von Ammonium- bzw. Methylammoniumacetat unter Ueberleiten des entsprechenden gasförmigen Amins gearbeitet werden[28),47)]. Diese Methode führte bisweilen zu lokalen Ueberhitzungen unter Pyrolyseerscheinung, sodaß sich unreine Produkte ergaben. Die Schwerlöslichkeit der Dinitro-diamine 19 und 20 führte dann zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und Reinigung.

Im Falle der Synthese von 20 konnte eine beträchtliche Vereinfachung durch Arbeiten in Dimethylformamid (DMF) anstelle der Acetat-Schmelze und Verwendung eines Ueberschusses von Methylamin in Form der 40 %igen wäßrigen Lösung erreicht werden. Bei dieser Arbeitsweise fiel das Dinitro-diaminoprodukt 20 in über 95 % Ausbeute innerhalb weniger Minuten praktisch analysenrein an.

Versuche, diese Methode auch auf die Darstellung des analogen Produkts 19 anzuwenden, führten nicht zum Erfolg. In diesem Fall reagierte nur eines der beiden aktiven Cl-Atome.



Längeres Erhitzen eines solchen Reaktionsgemisches unter zusätzlichem Durchleiten von NH_3 führte überraschenderweise in mäßiger Ausbeute zum Produkt

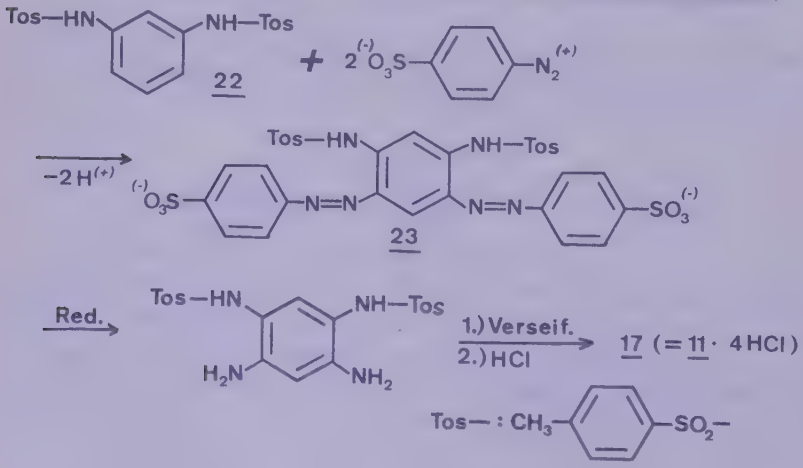


dessen Struktur durch Analyse und Spektren bestätigt wurde. Offensichtlich ist nach Austausch des ersten Chloratoms gegen die NH_2-Gruppe das zweite Chlor sehr viel weniger aktiv, sodaß dessen Austausch nur gegen stärker basische Amine, wie z.B. Dimethylamin, möglich ist. Dieses entsteht in kleiner Menge bei längerem Erhitzen von DMF. Zur Vermeidung derar-

tiger Nebenreaktionen wurde Formamid als Lösungsmittel eingesetzt. Dabei konnte nach längerem Erhitzen unter Durchleiten von NH_3 das Diaminoprodukt 19 in mäßiger Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Insgesamt bot hier die Abwandlung des Verfahrens gegenüber der bekannten Methode mit Ammoniumacetat / NH_3-Gas[47] keine nennenswerten Vorteile.

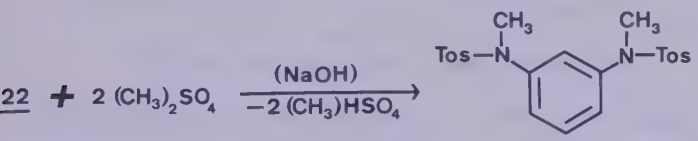
Bei der Reduktion der Dinitro-diaminoverbindungen 19 - 21 wurde entsprechend den Literaturangaben verfahren[28),31),47)]. Die Sn- oder $SnCl_2$-Reduktion von 19 ergab das Tetramin-tetrahydrochlorid 17, aus dem allerdings Reste von komplex gebundenem Zinn nicht quantitativ entfernt werden konnten. Für die Darstellung des methylierten Tetramins 12 bzw. dessen HCl-Salz 18 erwies sich die katalytische Reduktion von 20 in Eisessig als günstiges Verfahren. Infolge der Schwerlöslichkeit des Dinitroprodukts 20 konnten jedoch nur kleine Ansätze zur Reaktion gelangen. Das N-Phenyl-tetramin 13 wurde durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung 21 mit Na_2S in Alkohol erhalten.

Das 1.2.4.5-Tetraminobenzol (11) wurde für einige Umsetzungen in der Form des Sn-freien Tetrahydrochlorids 17 benötigt. Dazu mußte eine etwas umständlichere Darstellungsweise gewählt werden, die jedoch zum sauberen Produkt führte[48)]. Der Syntheseweg verläuft nach dem Reaktionsschema:



Beim Nacharbeiten dieser Literaturvorschrift konnte auf die angegebene Aufarbeitung des Azofarbstoffs 23 als freie Säure verzichtet werden, was die Synthese ohne Ausbeuteverminderung erheblich vereinfachte. Die reduktive Spaltung von 23 erfolgte mit Natriumdithionit, da das in der Originalvorschrift angegebene Reduktionsmittel $NaHSO_3$ keine Reaktion ergab.

Versuche, dieses Verfahren analog auf die Synthese des, wie erwähnt, nur in kleinen Mengen zugänglichen N-Methyltetramins 12 anzuwenden, scheiterten. Das gemäß

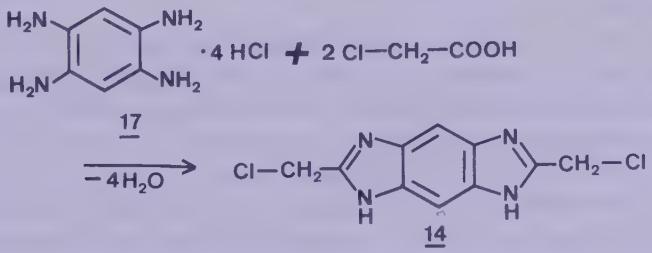


erhaltene methylierte Sulfonamid, das analog 22 als Ausgangsprodukt der Synthese dienen sollte, erwies sich als zu schwer löslich in wäßrigen Lösungsmittelgemischen und konnte daher nicht weiter umgesetzt werden.

3.1.2.2.2. Chlormethylprodukte und WITTIG-Salze

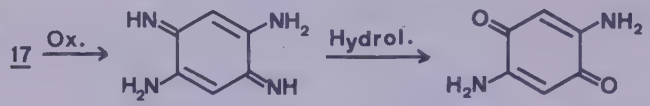
Es sollten die 2.6-Bis-(chlormethyl)-benzodiimidazole 14 - 16 dargestellt werden.

Die Verbindung 14 ist bekannt[47], ihre Synthese verläuft gemäß:



Beim Nacharbeiten der Originalvorschrift zeigte es sich, daß die angegebenen Reaktionsbedingungen verändert werden mußten, um 14 in genügender Ausbeute und Reinheit zu erhalten. Die

Reaktionsdauer wurde von 1 auf 5 Stunden verlängert, zudem wurde zur Verhinderung der Oxydation von 17 unter N_2 gearbeitet. Weiterhin mußte ein Sn-freies Salz 17 eingesetzt werden. Wurde mit dem durch $SnCl_2$-Reduktion gewonnenen Produkt 17 gearbeitet, mißlang die Synthese des Chlormethylprodukts 14. Bei einem dieser Versuche wurde trotz Arbeitens unter N_2 nach längerer Reaktionszeit eine kleine Menge an 2.5-Diamino-p-benzochinon isoliert und identifiziert. Dieses Produkt müßte folgendermaßen entstanden sein:

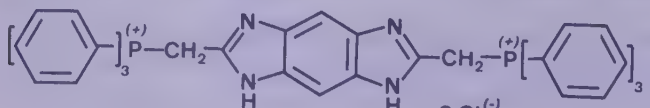


Als Oxydationsmittel käme hierbei komplex gebundenes Sn(IV)-Salz in Frage.

Syntheseversuche der N-methylierten Chlormethylverbindung 15 durch Umsetzung des methylierten Tetramin-hydrochlorids 18 mit Chloressigsäure (in Analogie zur Darstellung von 14) führten auch beim Arbeiten unter N_2 nur zu braunen bis violetten Oxydationsprodukten, die vermutlich aus dem sehr empfindlichen Hydrochlorid 18 herrührten. Erst beim Einsatz des Chloressigsäurephenylesters anstelle der freien Säure wurde eine sehr kleine Menge an 15 gewonnen, die zudem eine umständliche Reinigung erforderte. Infolge der schweren Zugänglichkeit von 15 wurden damit keine weiteren Umsetzungen durchgeführt.

Die Darstellung der N-Phenyl-bis-(chlormethyl)-verbindung 16 scheiterte. Kondensationsversuche des N-Phenyl-tetramins 13 mit Chloressigsäure oder deren Phenylester führten auch bei mehrmaliger Abwandlung der Reaktionsbedingungen stets zu braunen Produkten ungeklärter Struktur.

Die dargestellte Verbindung 14 wurde mit Triphenylphosphin in Dimethylacetamid (DMAc) zum Bis-WITTIG-Salz 4 umgesetzt.

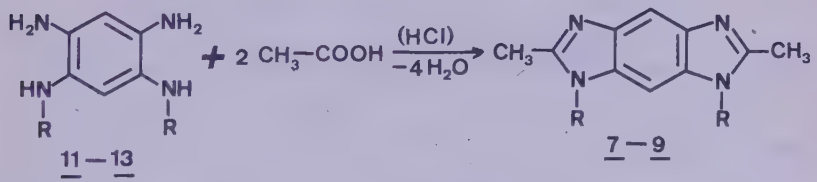


4

Dieses erwies sich als schwerlöslich sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln, hingegen löste es sich relativ gut in wäßrigen Lösungsmittelgemischen. Das Salz 4 zeigte sich ferner etwas luft- und lichtempfindlich in trockenem Zustand. So wurde bei längerer Aufbewahrung eine sich langsam verstärkende Gelbfärbung, insbesondere an der Oberfläche, beobachtet, die auch bei gut gereinigten Produkten auftrat. Für weitere Reaktionen, speziell für Polykondensationsansätze, wurde daher stets frisch dargestelltes 4 eingesetzt.

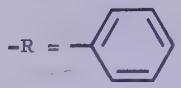
3.1.2.2.3. Dimethylverbindungen

Die 2.6-Dimethyl-benzodiimidazole 7 - 9 sind beschrieben[27),37),49),50)] und werden nach dem Prinzip der PHILLIPS-Synthese dargestellt.



11 — 13 7 — 9

-R = -H : 11 , 7
-R = -CH_3 : 12 , 8

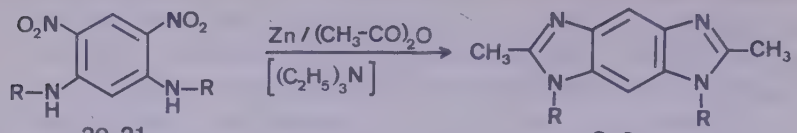


: 13 , 9

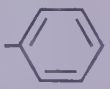
Die Reaktionen sind zwar unproblematisch, jedoch werden für die Darstellungen von 8 und 9 die nur umständlich zugänglichen und zudem empfindlichen Tetramine 12 (Hydrochlorid 18) bzw. 13 benötigt. Es wurde daher nach einem Verfahren zur Umgehung der Tetraminstufe gesucht.

Tatsächlich ließen sich die Produkte 8 und 9 in einfacher Weise aus den Dinitroverbindungen 20 bzw. 21 durch acetylierende Reduktion unter gleichzeitigem Ringschluß darstellen. Die Durchführung dieser Reaktionen mit Zn/Acetanhydrid bei Zusatz von Triäthylamin führte sofort zur Cyclisierung der intermediär gebildeten Acetylaminoprodukte, sodaß die Dime-

thylverbindungen in ca. 50 %iger Ausbeute direkt anfielen.

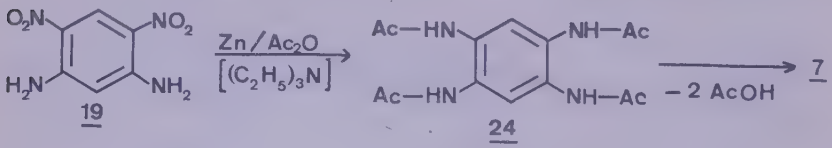


20,21 8,9

-R = $-CH_3$: 20 , 8 -R =  : 21 , 9

Störende Oxydationsprodukte traten bei diesem Verfahren nicht auf, auch waren größere Ansätze ohne besondere Vorkehrungen, wie z. B. Luftausschluß, möglich.

Das Dinitroprodukt 19 ergab unter den gleichen Bedingungen keinen heterocyclischen Ringschluß. Hier entstand nur die Tetracetylaminoverbindung 24. Diese kann jedoch durch Kochen in verdünnter Salzsäure zur gewünschten Dimethylverbindung 7 cyclisiert werden[38].



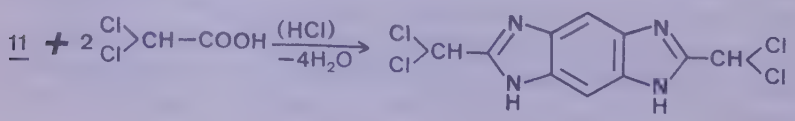
19 24 7

—Ac= —CO—CH_3

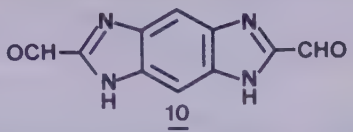
Insgesamt bot diese Methode jedoch keine wesentliche Vereinfachung oder Ausbeuteverbesserung gegenüber der üblichen Kondensation von 11 mit Essigsäure in salzsaurer Lösung.

3.1.2.2.4. Versuche zur Darstellung des Benzo[1.2-d;4.5-d'] - diimidazol-2.6-dicarboxaldehyds

Versuche zur Synthese des Dialdehyds 10 in Analogie zu bekannten Darstellungsverfahren des Aldehyds 3[43),46),51] verliefen ohne Erfolg. So wurde z.B. folgender Reaktionsablauf geplant:

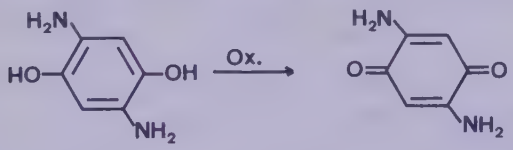


Die Hydrolyse des gebildeten Bis-dichlormethylprodukts mit Schwefelsäure sollte dann zum Dialdehyd 10 führen.

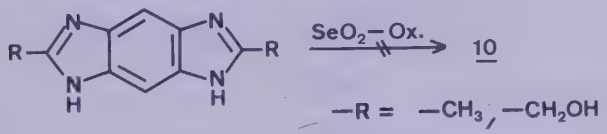


10

Bei der Umsetzung des Salzes 17 (= 11·4 HCl) mit Dichloressigsäure konnte auch unter strengem Luftausschluß keine Bildung des heterocyclischen Dichlormethylprodukts beobachtet werden. Vielmehr entstand hierbei in kleiner Menge neben schwerlöslichen braunen Produkten ungeklärter Konstitution das Dihydrochlorid des 2.5-Diamino-hydrochinons, das als solches identifiziert wurde und in Lösung leicht zum entsprechenden Chinon oxydiert werden konnte.

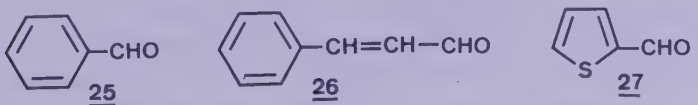


Auch Oxydationsversuche der Dimethylverbindung 7 oder der entsprechenden Bis-(hydroxymethyl)-verbindung mit SeO_2 ergaben nicht den gewünschten Aldehyd 10.

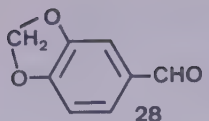


3.1.2.3. Aromatische Mono- und Dialdehyde

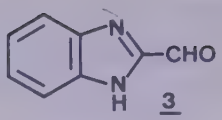
Für die Synthesen von Modellverbindungen wurden folgende leicht zugängliche Monoaldehyde eingesetzt:



25 26 27

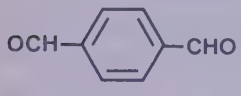


28

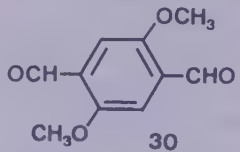


3

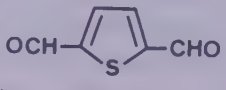
Weiter wurden Dialdehyde verwendet, die zur Darstellung von Modellsubstanzen und Polykondensaten dienten:



29

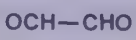


30



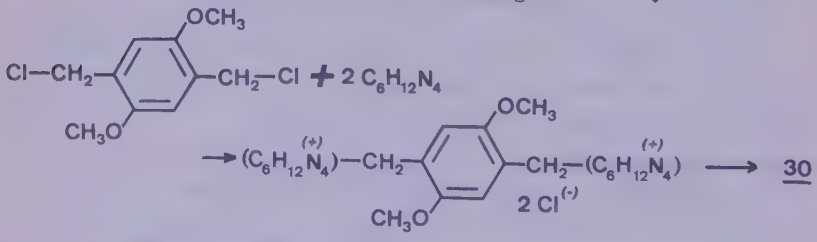
31

32



33

Die Synthese von 30 wurde gemäß bekannten Literaturangaben über eine SOMMELET-Reaktion vollzogen[52)-54)].

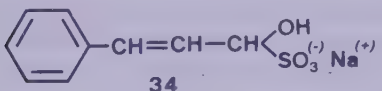


Dabei wurden verhältnismäßig hohe Ausbeuten erreicht, wenn statt der üblichen Zersetzung des Urotropin-Salzes mittels HCl die schonendere Spaltungsmethode mit Formaldehyd gewählt wurde[54)]. Es wurde daher versucht, diese Variante der SOMMELET-Reaktion auch auf die Synthese von 31 zu übertragen. Für diese Verbindung ist ein Darstellungsverfahren unter Anwendung der KROEHNKEschen Aldehydsynthese bekannt, das jedoch ein unreines Produkt in relativ geringer Ausbeute ergibt[55)]. Die SOMMELET-Reaktion, für die, ebenso wie für die KROEHNKE-Methode, das 2.5-Bis-(chlormethyl)-thio-

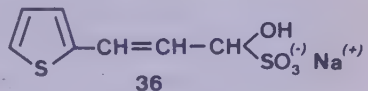
phen[56]) als Ausgangsprodukt diente, lieferte zwar in guter Ausbeute das entsprechende Urotropinsalz, dessen Zersetzung mit Formaldehyd aber ebenfalls nur unreines 31 ergab. Der Dialdehyd mußte daher in jedem Falle ducrh Vakuumsublimation gereinigt werden.

Glyoxal (33) ist als Trimeres mit 2 H_2O im Handel und wurde zur Synthese von Modellkörpern in dieser Form eingesetzt.

Die ungesättigten Aldehyde 26 und 32 wurden auch in Form ihrer $NaHSO_3$-Addukte 34 und 35 zur cyclisierenden Kondensation mit o-Phenylendiamin oder den Tetraminen 11 - 13 eingesetzt. Hierfür wurde auch die Hydrogensulfitverbindung des 2-Thienyl-acroleins verwendet (36).



34



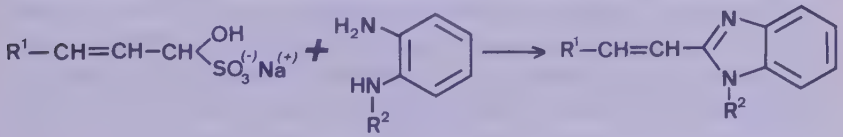
36

35

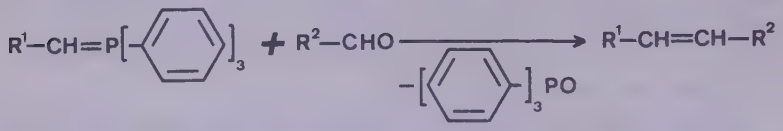
3.1.3. Modellsubstanzen

Die zur Diskussion stehenden Kondensationsmethoden, die für die Synthesen von Modellsubstanzen angewendet wurden, wurden in 3.1.1. bereits diskutiert. Sie seien hier noch einmal zusammengestellt und am Beispiel jeweils monofunktioneller Ausgangsverbindungen formuliert.

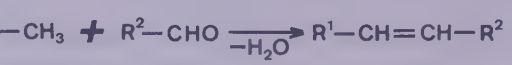
A) Cyclisierende Kondnesation von Aldehyd-hydrogensulfitverbindungen mit aromatischen o-Diaminen in DMF:



B) WITTIG-Kondensation von Triphenyl-methylenphosphoranen mit Aldehyden:



C) Kondensation von aktiven Methylverbindungen mit Aldehyden in Säureanhydriden als zusätzlich aktivierendem Reaktionsmedium:



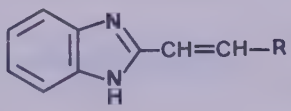
Die Darstellung von Modellverbindungen nach diesen Verfahren sollten in erster Linie zur Ermittlung der optimalen Methode für die spätere Synthese von Polykondensaten dienen. Gleichzeitig konnten die erhaltenen Modellkörper auf spektrale Eigenschaften und elektrische Leitfähigkeiten untersucht werden. Der Vergleich der hierbei erhaltenen Daten mit denen der entsprechenden Polykondensate ließ so zumindest qualitative Aussagen über die Unterschiede erwarten, die beim Uebergang von oligomeren zu polymeren Produkten analoger Struktur in deren physikalischen Eigenschaften auftreten.

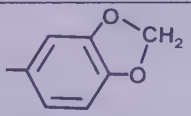
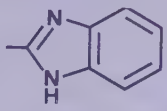
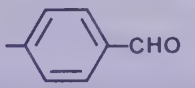
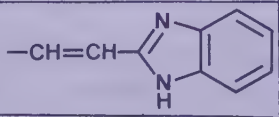
In den folgenden Abschnitten werden die dargestellten Produkte tabellarisch zusammengefaßt, wobei laufende Nummer, Struktur, Darstellungsmethode (s. o.), Ausgangsprodukte, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt, Rohausbeute und, soweit es sich um bereits bekannte Verbindungen handelt, Literaturzitate angegeben sind. Die bei den Ausgangsprodukten aufgeführten Molverhältnisse beziehen sich auf den stöchiometrischen Reaktionsablauf. Die nach Methode **B**) (WITTIG-Verfahren) synthetisierten Substanzen wurden durch Kochen in Xylol in Gegenwart katalytischer Mengen J_2 in die all-trans-Verbindungen umgelagert, deren Schmelzpunkte angegeben werden. In an die Tabellen anschließenden Erläuterungen werden Hinweise auf Besonderheiten der Synthese, spezielle Darstellungsmethoden sowie kurze Beschreibungen eventueller Litera-

tursynthesen gegeben. Die Identität der nach mehreren, verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte ist jeweils durch Elementaranalyse und Spektrenvergleich gesichert.

3.1.3.1. Verbindungen mit einer Vinylen- bzw. Butadienylen-einheit

Tabelle 1

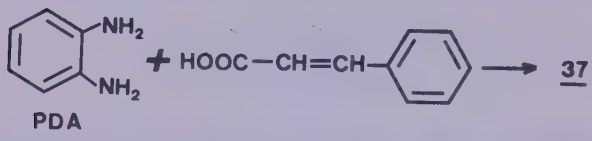
allgemeine Struktur: 

Nr. Lit.	-R	Meth.	Ausgangsverbb. (Molverh.)	F.(°C)	Ausb. (%)
37 57),58)		A) B)	34, PDA (1:1) 2, 25 (1:1)	202-04	35 40
38 59)		B)	2, 27 (1:1)	247-49	44
39 --		B)	2, 28 (1:1)	232-33	38
40 60)-63)		B) $(B)^+$	2, 3 (1:1) 2	> 335	72 28
41 --		B)	2, 29 (1:1)	220-22	15
42 --		B)	2, 33 (2:1)	> 320	55

PDA = o-Phenylendiamin $(B)^+$: Perjodat-Methode (s. S.35)

Die nach Methode B) (WITTIG-Verfahren) erhaltenen Ausbeuten sind in dieser Verbindungsklasse relativ niedrig. Dies ist auf die ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der Produkte und des bei der Umsetzung mit anfallenden Triphenylphosphinoxids zurückzuführen. Letzteres konnte daher, außer bei der schwerlöslichen Verbindung 40, nicht ohne Ausbeuteverlust entfernt werden.

Für die Verbindung 37 gibt es mehrere Darstellungsmethoden. So wurde sie auf dem Wege der PHILLIPS-Synthese gemäß

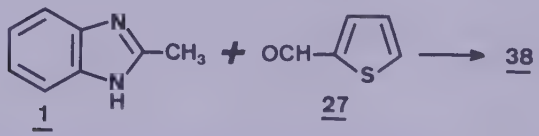


PDA

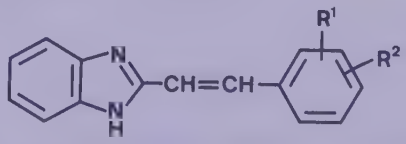
58)

sowie von WEIDENHAGEN aus o-Phenylendiamin und Zimtaldehyd in Gegenwart von Cu(II)-Salzen dargestellt[57].

Verbindung 38 wurde von SULLIVAN durch Schmelzkondensation von 1 mit 27 synthetisiert[59].



In dieser Arbeit finden sich auch Hinweise auf substituierte Styryl-benzimidazole des Typs

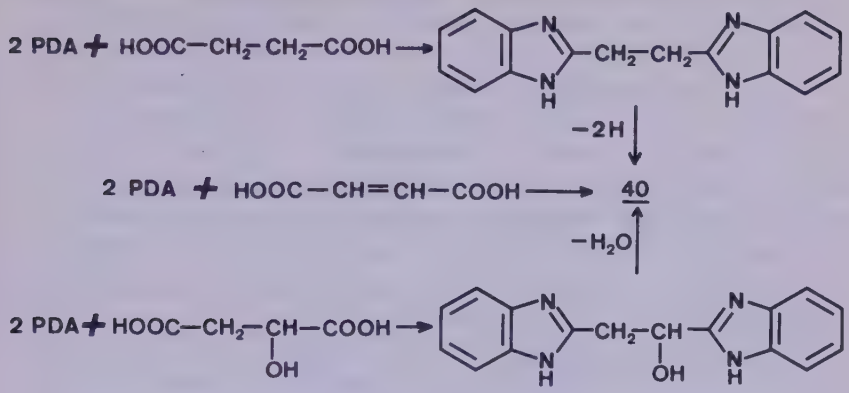


,

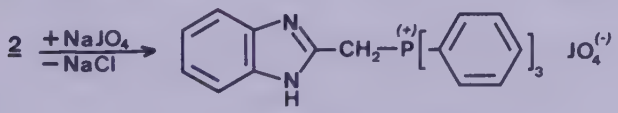
die aus 1 und den entsprechenden Aldehyden durch Kondensation in Acetanhydrid erhalten wurden.

Die Verbindung 40 ist seit längerem bekannt und hat zum Teil technische Verwendung als optischer Aufheller in Form der Sulfonsäurederivate gefunden[60]. Einige der in der Lite-

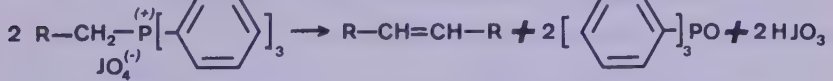
ratur enthaltenen Synthesen seien hier formuliert[61)-63)].



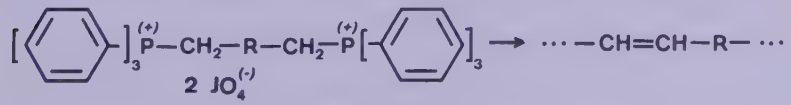
Neben der in der vorliegenden Reihe meist angewendeten WITTIG-Methode B) wurde ein modifiziertes Verfahren $(B)^{+}$ zur Darstellung von 40 erprobt (Perjodat-Methode). Dazu wurde das WITTIG-Chlorid 2 mit $NaJO_4$ in das entsprechende Perjodat umgewandelt.



Derartige Perjodate kondensieren in alkalischem Medium direkt unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid miteinander zum symmetrischen Olefin[64)].



Die Methode wurde hier angewendet, um Aufschluß über mögliche Anwendungen bei der Darstellung von Polykondensaten aus bifunktionellen WITTIG-Perjodaten zu gewinnen.



Im vorliegenden Modellversuch war die Ausbeute jedoch zu gering (28 %), um derartige Polykondensationen, zumindest in dieser Verbindungsklasse günstig erscheinen zu lassen.

Zur Darstellung des Aldehyds 41 aus 2 und Terephthalaldehyd (29) wurde ein großer Ueberschuß an 29 eingesetzt, um die Reaktion an beiden Aldehydgruppen von 29 möglichst einzuschränken. Infolge der langwierigen Reinigung, die durch die Abtrennung von überschüssigem 29 notwendig wurde, beliefen sich die Ausbeuten an reinem 41 nur auf 10 - 15 %. 41 wurde unter anderem durch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert.

Zur Darstellung von 42 wurde das handelsübliche Glyoxal (trimer mit 2 H_2O) eingesetzt. Dieses bietet gegenüber monomerem Glyoxal den Vorzug leichter Einwägbarkeit und einfacher Handhabung, kann jedoch infolge des Wassergehalts zu Nebenreaktionen bei der WITTIG-Synthese und damit zu Ausbeuteverminderungen führen.

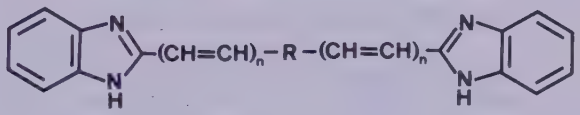
Die Modellverbindungen 37 - 42 sind, bis auf 42, das gelb gefärbt ist, farblose bis schwach gelbliche, kristalline Substanzen, die in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aethanol, Dioxan usw. recht gut löslich sind. Das Produkt 40 löst sich als einziges dieser Reihe nur in sehr stark polaren Lösungsmitteln wie DMF und DMAc. Die verdünnten Lösungen der freien Basen 37 - 42 fluoreszieren blau, die Fluoreszenz verschwindet jeweils durch Säurezusatz. Verbindung 42 zeigt eine gewisse Lichtempfindlichkeit, die sich nach längerer Aufbewahrung am Tageslicht durch Abnahme der Löslichkeit in Aethanol, Abnahme der Fluoreszenz der Lösungen sowie durch Gelbfärbung der dem Licht ausgesetzten Oberfläche zu erkennen gibt.

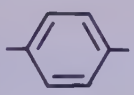
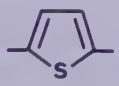
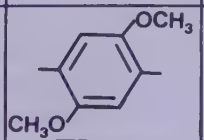
3.1.3.2. Verbindungen mit zwei Vinylen- bzw. Butadienylen-einheiten

a) Verbindungen mit Benzimidazolendgruppen:

Tabelle 2

allgemeine Struktur :



Nr. Lit.	-R-	n =	Meth.	Ausgangs-verbb.+)	F. (°C)	Ausb.(%)
43 60)		1	A) B)	PDA, 35 2, 29	335	80 42
44 --		2	B)	2, 32	330	77
45 --		1	B) C)	2, 31 1, 31	ab 338 Z.	61 72
46 --		1	B)	2, 30	ab 310 Z.	76

PDA = o-Phenylendiamin +)Molverhältnis jeweils 2 : 1

Die Verbindung 43 und deren Sulfonierungsprodukte sind in einem Patent erwähnt, in dem Synthesen fluoreszierender Substanzen als Zusatz zu Textilfarbstoffen behandelt werden[60]. In dem entsprechenden Referat in C.A. wird keine Darstellungsmethode genannt.

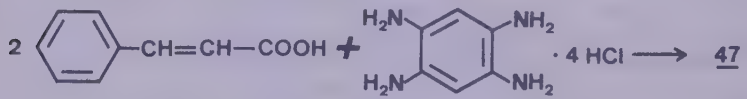
Bei der Synthese von 45 nach Methode C) wurde Acetanhydrid als Reaktionsmedium gewählt.

Die Modellkörper 43 - 46 sind gelb gefärbt. Sie zeigen in Lösung eine blaue, im Falle von 45 grünliche Fluoreszenz, die nach Säurezusatz nicht mehr beobachtet wird. Die Löslichkeiten in Aethanol sind bis auf 45 mäßig, in DMF und

heißem Eisessig hingegen gut. Aus letzterem lassen sich bei Abkühlung Essigsäure-Addukte isolieren, deren gute Kristallisationsfähigkeit eine bequeme Methode zur Abtrennung und Reinigung der Substanzen bietet. Aus diesen Addukten werden die freien Verbindungen 43 - 46 durch Zersetzen mit $NaHCO_3$-Lösung oder durch 12stündiges Erhitzen im Vakuum auf 140 °C über festem KOH wieder regeneriert.

b) Verbindungen, die das Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystem enthalten: (Tabelle 3, s.S. 39)

Die Verbindung 47 wurde von ARIENT gemäß



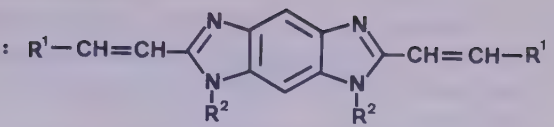
17

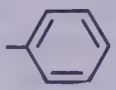
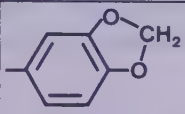
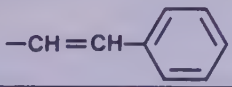
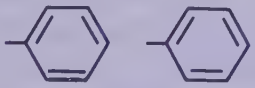
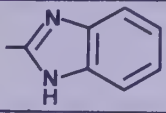
dargestellt, ohne daß eine Aufarbeitung zur reinen Substanz gelang[38]. Ein Sulfonsäurederivat von 47 ist in einem Patent der CIBA Ltd. erwähnt[60].

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische, die nach Methode A) bzw. C) Verbindung 53 ergeben sollten, konnte jeweils keine vollständige Reinigung erreicht werden. Nach C) ergab sich ein aus mehreren Substanzen bestehendes Rohprodukt (hierauf bezieht sich die in () angegebene Ausbeute), das durch Säulenchromatographie nur teilweise aufgetrennt werden konnte. Die so erhaltene Hauptfraktion war dünnschichtchromatographisch nicht einheitlich, jedoch glich das Chromatogramm dem des nach A) in geringer Menge erhaltenen Rohprodukts. Als Hauptkomponente dieser Dünnschichtchromatogramme fiel bei gleichem R_F-Wert eine gelbe, stark fluoreszierende Substanz auf, die wahrscheinlich mit dem erstrebten Produkt 53 identisch war, jedoch nicht zur reinen Verbindung aufgearbeitet werden konnte.

Die Umsetzung von Benzimidazol-2-carboxaldehyd (3) mit dem Bis-WITTIG-Salz 4 führte anstatt zu der erwarteten Verbindung 54 nur in sehr geringer Ausbeute zu einem inhomogenen Produkt, das infolge der kleinen Menge keine ausführlichen Reinigungsoperationen erlaubte. Die leichte Löslich-

Tabelle 3

allgemeine Struktur: 

Nr. Lit.	$-R^1$	$-R^2$	Meth.	Ausgangs-verbb. +)	F. (°C)	Ausb. (%)
47 38),60)		—H	A) B)	34, 17 25, 4	> 335	41 76
48 --		—H	B)	28, 4	> 330	27
49 --		—H	A) B) C)	36, 17 27, 4 27, 7	> 335	20 45 51
50 --		—H	B)	26, 4	> 335	35
51 --		$-CH_3$	A)	34, 18	> 335	72
52 --			C)	25, 9	325-27	64
53 --		$-CH_3$	A) C)	36, 18 27, 8	--	-- (74)
54 --		—H	B)	3, 4	--	--

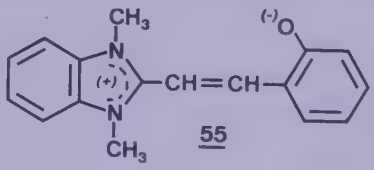
+) Molverhältnis 2 : 1

keit des Substanzgemisches in Aethanol ließ vermuten, daß die gewünschte Verbindung 54 nicht enthalten war. Diese dürfte in Analogie zu den anderen Produkten der vorliegenden Reihe in organischen Lösungsmitteln relativ schwerlöslich sein.

Die Verbindungen 47 - 52 sind wie 43 - 46 gelbe kristalline Substanzen mit guter Löslichkeit in DMF und heißem Eisessig sowie mit blauer - bei 49 grünlicher - Fluoreszenz in neutraler Lösung. Auch diese Verbindungen bilden kristalline Essigsäure-Addukte. Das Addukt von 49 ist jedoch auch in kalter Essigsäure gut löslich, ein eventuelles Addukt von 53 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

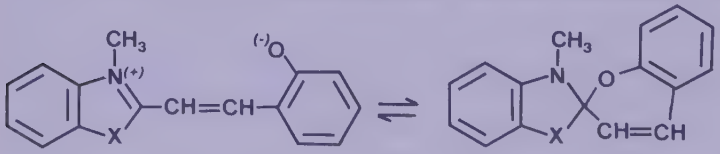
3.1.3.3. Produkte mit ionischen Strukturen

Nach Angaben von EFROS liegt die leicht zugängliche konjugierte Verbindung 55 in der dargestellten zwitterionischen Struktur vor[65]:



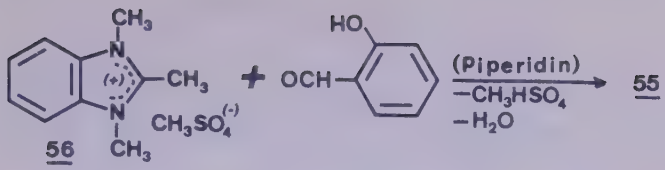
55

Aehnliche Verbindungen, die anstelle des Benzimidazolkerns ein anderes Gerüst aufweisen, stehen hingegen mit nicht ionischen Spiroverbindungen im Gleichgewicht[66),67)].

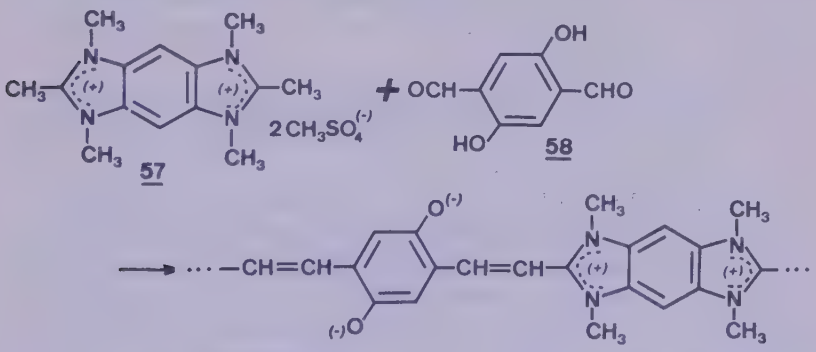


$>X = >S$, $>C(CH_3)_2$

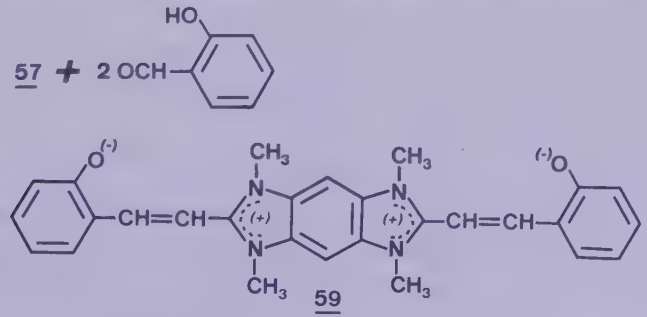
55 wird durch Kondensation des quartären Salzes 56 mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin gewonnen.



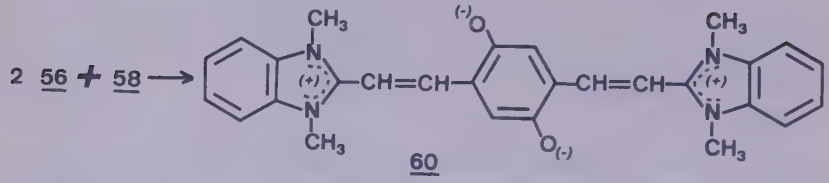
Die rote Farbe dieses Produkts läßt auf eine konjugierte Struktur mit leicht delokalisierbaren π-Elektronen schliessen. Es erschien denkbar, bei analogem Einsatz bifunktioneller Komponenten zu einem polyionischen Kondensationsprodukt zu gelangen, von dem interessante spektrale sowie Leitfähigkeitseigenschaften zu erwarten gewesen wären.



Bei Vorversuchen zeigte sich jedoch, daß von den Modellkörpern 59 und 60 sich nur die Verbindung 59 als zugänglich erwies.



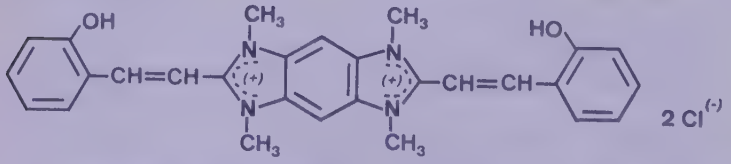
Die erwartete Umsetzung von 58 mit 56 gemäß



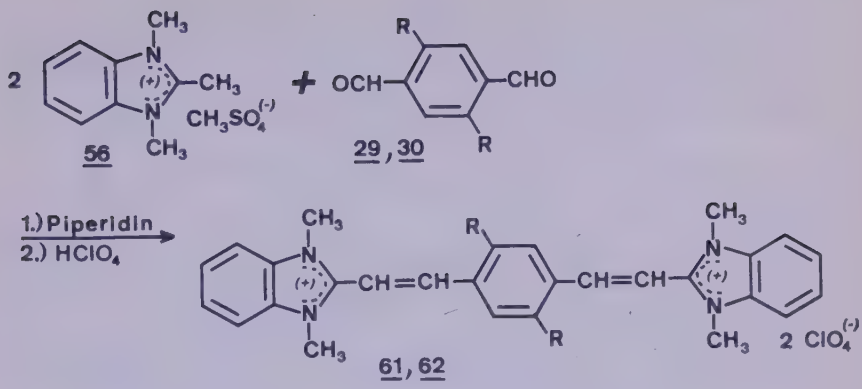
60

ergab hingegen ein nicht identifiziertes Gemisch brauner Zersetzungsprodukte, in dem die Verbindung 60 nicht festgestellt werden konnte. Wahrscheinlich ist unter den alkalischen Reaktionsbedingungen die Hydrochinon-dianion-Struktur in 60 zu leicht oxydierbar, als daß ein stabiles Produkt entstehen könnte. Es wurde daher auf analoge Polykondensationsversuche verzichtet.

Die dargestellten Verbindungen 55[65] und 59 zogen an der Luft stark Wasser an, das sich durch Erhitzen wieder reversibel entfernen ließ. 55 kristallisierte in hellroten, wasserhaltigen Nadeln, die beim scharfen Trocknen rotbraun wurden, 59 lag in trockenem Zustand als grünliches Pulver vor, das sich bei Feuchtigkeitsaufnahme rötlichviolett verfärbte. Die schnelle Wasseraufnahme führte zu teilweise schlechten Ergebnissen bei der Elementaranalyse, allerdings konnten die Verbindungen 55 und 59 massenspektrometrisch einwandfrei durch ihre M^+-Signale identifiziert werden. Beim Behandeln von 59 mit HCl entstand ein gelbes Dichlorid der Struktur:



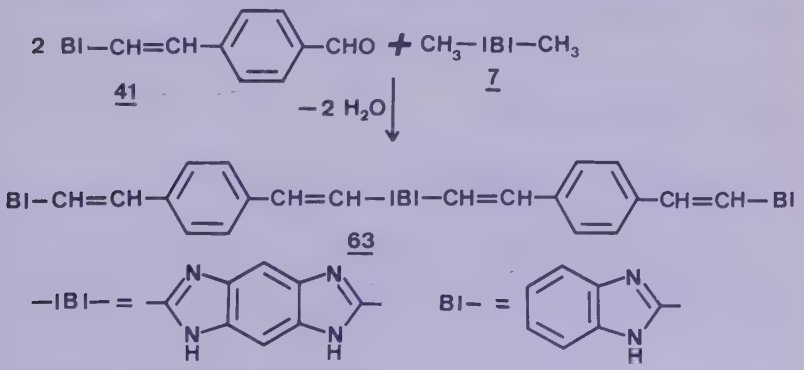
Ausgehend vom quartären Salz 56 wurden zwei Produkte mit kationischen konjugierten Systemen durch Umsetzung mit den Aldehyden 29 und 30 synthetisiert. Die Konstitution der Perchlorate 61 und 62, die mit jeweils 2 H_2O kristallisierten, wurde durch die C,H,N-Analysen bestätigt.



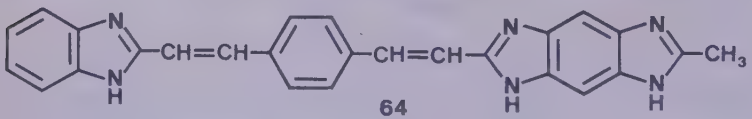
-R = -H : 29 , 61 -R = -OCH_3 : 30 , 62

3.1.3.4. Versuche zur Darstellung größerer oligomerer Systeme

Zur Charakterisierung von größeren konjugierten Systemen mit Benzodiimidazolkernen wurde versucht, einen Modellkörper darzustellen, der mehr als zwei Vinylenbrücken im Molekül aufweist. Mit Verbindung 41 stand ein Aldehyd zur Verfügung, der bereits eine Vinylengruppierung enthielt. Es wurde daher als möglich angesehen, die vier derartige Brücken enthaltende Verbindung 63 zu synthetisieren.



Die angestellten Versuche ergaben ein Produkt, das nach Elementaranalyse und Massenspektrum nicht die gewünschte Verbindung 63 darstellte. Das rotbraune, nicht ganz einheitliche Reaktionsprodukt der Kondensation in Acetanhydrid zeigte vielmehr im Massenspektrum das M^+-Signal von 64.



64

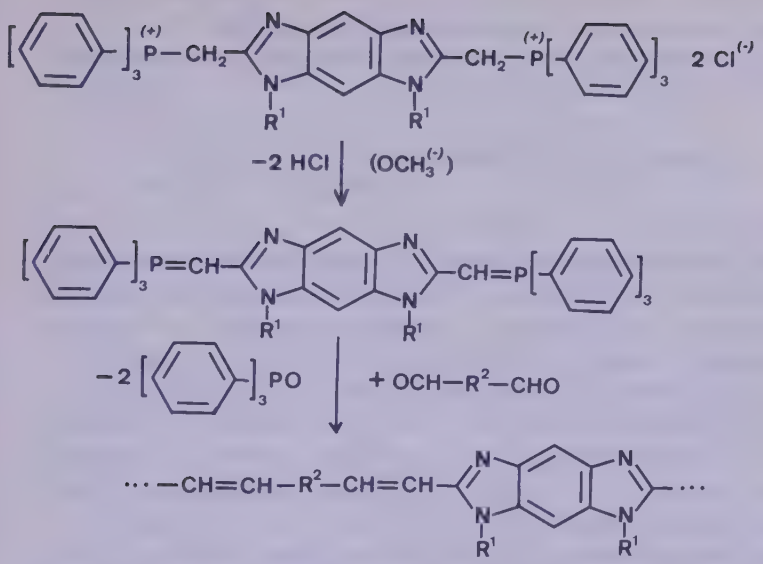
Dieses weist darauf hin, daß die Kondensation nur mit einer Methylgruppe von 7 erfolgt war. Es erscheint möglich, daß die gewählten Reaktionsbedingungen (Benzoesäureanhydrid bei 130 °C) nicht ausreichten, um die zweite Kondensation an der freien Methylgruppe von 64 zu vollziehen, jedoch kann nicht unbedingt ausgeschlossen werden, daß im entstandenen Produktgemisch auch die erwartete Verbindung 63 in kleiner Menge anwesend war. Diese dürfte infolge ihrer hohen Molmasse und ihrer wahrscheinlichen schweren Verdampfbarkeit massenspektrometrisch nur schwer nachzuweisen sein. Wegen der Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte führten die üblichen Aufarbeitungsoperationen nicht zur Isolierung analysenreiner Komponenten.

Da das Ausgangsprodukt 41 nur umständlich sowie in kleinen Mengen zugänglich war, wurden weitere Untersuchungen dieser Kondensationsreaktion nicht unternommen.

3.1.4. Polykondensationen

3.1.4.1. Polykondensationen nach der WITTIG-Methode

Die allgemeine Reaktionsgleichung für derartige Polykondensationen mit Benzo[1.2-d;4.5-d'] diimidazoleinheiten enthaltenden Bis-WITTIG-Salzen lautet:

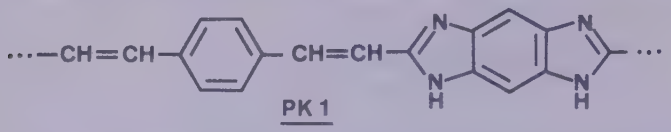


Für derartige Polykondensationen stand nur das Bis-WITTIG-Salz 4 ($-R^1$ = -H) zur Verfügung, sodaß Polykondensate mit $-R^1 \neq$ -H auf diese Weise nicht dargestellt werden konnten. Da 4 überdies umständlich und nur in kleinen Mengen zugänglich war, wurden die durchzuführenden Reaktionen auf die Aldehydkomponente 29 (Terephthalaldehyd) beschränkt.

Es wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet: Einwaage der Komponenten 4 und 29 in genauem Molverhältnis 1 : 1, Suspendieren (4) bzw. Lösen in DMF unter N_2, Zugabe von $NaOCH_3$ in 10 %igem Ueberschuß, bezogen auf die Phosphoniumsalzgruppen in 4. Bei dieser Arbeitsweise wurde aus 4 das lösliche, grünlichviolette Bis-phosphoran freigesetzt. Dieses begann sofort mit 29 zu reagieren. Der Reaktionsverlauf führte zur allmählichen Aufhellung der Lösung und wurde durch Erwärmen auf 80 °C unter N_2 während 3 h vervollständigt. Bereits nach ca. 1 h begann sich das Polykondensat als gelbroter Niederschlag abzuscheiden. Wurde anstelle von DMF Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, begann sofort nach der

Basenzugabe die Abscheidung von Produkten, die höchstwahrscheinlich geringe Kondensationsgrade aufwiesen.

Das aus DMF erhaltene Kondensationsprodukt der idealen Struktur PK 1 (PK = Polykondensat)

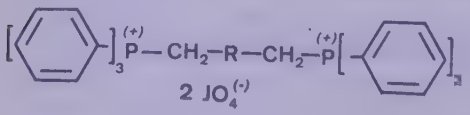


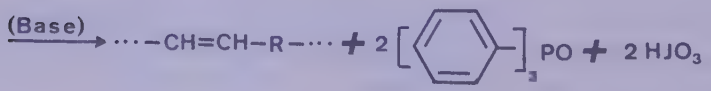
PK 1

wurde durch Ansäuern des Reaktionsgemisches zur Vernichtung des Basenüberschusses isoliert und nach Waschen mit $NaHCO_3$-Lösung durch DMF-Extraktion von Nebenprodukten und niedermolekularen Anteilen gereinigt. Die in mehreren Ansätzen erhaltenen Polykondensate zeichneten sich durch hohe Thermostabilität sowie äußerste Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus. Es konnten, wohl infolge schwerer Verbrennbarkeit, keine guten Analysendaten erhalten werden. In den IR-Spektren war eine nicht sehr starke Carbonyl-Absorption zu erkennen, die auf die Anwesenheit von aldehydischen Endgruppen und somit auf einen nicht allzu hohen Kondensationsgrad schließen ließ.

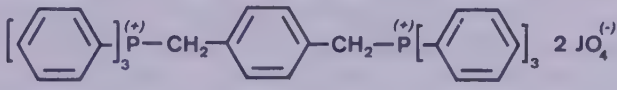
In einem Fall wurde mit einem Ueberschuß an HCl aufgearbeitet, ohne die anschließende Behandlung mit $NaHCO_3$ vorzunehmen. Dieses Produkt ergab Analysenwerte, die mit einem Hydrochlorid von PK 1 mit 2 HCl pro Struktureinheit recht gut zu vereinbaren waren.

Des weiteren wurde die Anwendungsmöglichkeit der Perjodat-Methode[64] auf Polykondensationen im Sinne der WITTIG-schen Olefinsynthese geprüft. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:





Um die Reaktion am Beispiel eines bekannten Polykondensats zu überprüfen, wurde mit dem aus dem entsprechenden Dibromid leicht zu erhaltenden p-Xylylen-WITTIG-perjodat gearbeitet.

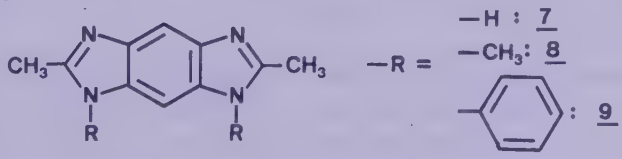


Die Kondensation (-R- = p-Phenylen-) ergab ein Substanzgemisch, das durch Extraktion mit Aethanol in mehrere Fraktionen verschiedener Löslichkeiten und vermutlich unterschiedlicher Kondensationsgrade getrennt wurde. Die Ausbeute an in Aethanol unlöslichem, höherkondensiertem Poly(p-phenylen-vinylen) war gering, auch waren keine guten Analysendaten zu erhalten. Nur nach IR-Spektren konnte auf die erwartete Struktur (zumindest als Hauptbestandteil) geschlossen werden.

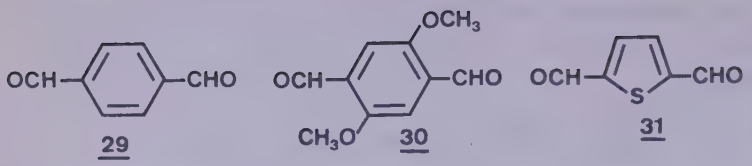
Eine Uebertragung der Methode auf das Benzodiimidazolsystem erschien somit nicht sinnvoll, zumal das aus 4 und $NaJO_4$ im Handversuch erhaltene WITTIG-Perjodat nicht analysenrein gewonnen werden konnte. Versuche mit diesem Perjodat wurden daher nicht angestellt.

3.1.4.2. Kondensation von aktiven Methylgruppen mit Aldehyden

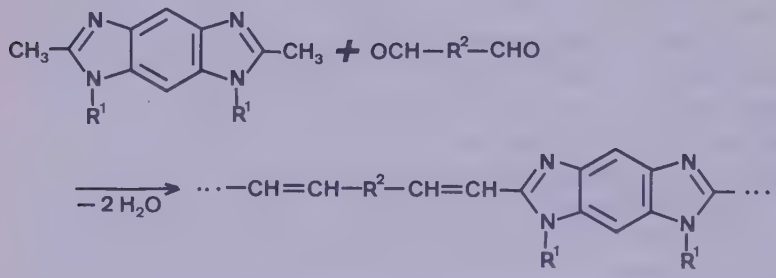
Eine allgemein anzuwendende und weniger aufwendige Synthesemöglichkeit für Polykondensate des beschriebenen Typs wurde in der direkten Kondensation von Benzodiimidazolen mit zwei aktiven Methylgruppen und aromatischen Dialdehyden gesehen. Dafür standen die Dimethylprodukte 7 - 9 zur Verfügung.



Die Kondensationen wurden jeweils mit den Dialdehyden 29 - 31 vorgenommen.



Als Kondensationsmittel kamen Acetanhydrid sowie Benzoesäureanhydrid in Betracht. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Acetanhydrid erwies sich bei Probeansätzen als wenig geeignet für derartige Polykondensationen. Bei seinem Einsatz konnte zwar in einfacher Weise durch Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückfluß gearbeitet werden, jedoch ließ sich bei dieser Arbeitsweise die Reaktionstemperatur nur bis zum Siedepunkt des Acetanhydrids (136°C) steigern. Zudem waren dessen Lösungsmitteleigenschaften ungünstig für höhermolekulare Systeme des gewünschten Typs. So wurde bereits nach kurzer Reaktionszeit eine Ausfällung von Reaktionsprodukten beobachtet, die sich nach Aufarbeitung recht gut in DMF lösten und somit als relativ niedrig kondensierte Systeme anzusehen waren.

Demgegenüber bot die Verwendung von Benzoesäureanhydrid als Reaktionsmedium günstigere Voraussetzungen für einen möglichst quantitativen Reaktionsablauf. Wurden die Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1 : 1 in einer Schmelze dieses Kondensationsmittels zur Reaktion gebracht, konnte

bei Reaktionstemperaturen von 160 - 170°C auch bei längerer Reaktionsdauer keine oder eine nur sehr geringe vorzeitige Abscheidung von Kondensationsprodukten beobachtet werden. Allerdings war hierzu ein großer Ueberschuß von Benzoesäureanhydrid erforderlich (ca. 20 g bei Ansätzen von 2 mMol). Wurde weniger Kondensationsmittel eingesetzt, erstarrte das Reaktionsgemisch in einigen Fällen auch bei 160°C bereits nach kurzer Zeit. Dies erscheint plausibel, da bei der Reaktion Benzoesäure freigesetzt wird, die mit den basischen Benzodiimidazolsystemen durchaus zur Salzbildung befähigt sein kann.

Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur erschien ungünstig wegen möglicher Pyrolyseeffekte, insbesondere bei den verwendeten Dialdehyden. Diese zeigen außerdem bei Temperaturen oberhalb 130°C leichte Sublimationserscheinungen, sodaß die Kondensationen jeweils im geschlossenen Bombenrohr durchgeführt wurden, um das notwendige 1 : 1 - Molverhältnis der Ausgangskomponenten zu gewährleisten.

Eine Reaktionszeit von 70 Stunden wurde als ausreichend für eine möglichst vollständige Umsetzung angesehen. Die Aufarbeitung erfolgte durch sukzessives Auskochen des Reaktionsgemisches mit Aceton, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser zur Entfernung von überschüssigem Anhydrid und Benzoesäure sowie zur Hydrolyse etwa gebildeter Benzoate. Danach wurde mit DMF extrahiert, um niedrig kondensierte Anteile im Produktgemisch zu entfernen. Als Rückstand der DMF-Extraktion mußten so die höher kondensierten Anteile der Reaktionsprodukte hinterbleiben.

Diese fielen als orangerote bis violettschwarze Pulver an und erwiesen sich nur in konzentrierter Schwefelsäure als einigermaßen löslich. Aus derartigen, bei Raumtemperatur hergestellten Lösungen konnten die Polykondensate durch Eingießen in NH_3-Lösung unverändert zurückgewonnen werden. Wurden die Lösungen in konz. H_2SO_4 hingegen auf 60 - 80°C erwärmt, zeigten sich bereits nach kurzer Zeit Farbaufhellungen, die auf Zersetzung hindeuteten. Aus solchen Lösungen ließen sich die Polykondensate nicht wieder regenerieren.

In der folgenden Tabelle (S. 51) sind die erhaltenen Polykondensate zusammengefaßt. Die Reaktionsbedingungen lauteten in allen Fällen: Dauer 70 Std., Temp. 160 - 170°C, Ansatzmengen von je 2,0 mMol Dimethylverbindung und Dialdehyd, ca. 20 g Benzoesäureanhydrid als Kondensationsmittel. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf den Rückstand der DMF-Extraktion.

3.1.4.3. Versuche zur Molmassenbestimmung der Polykondensate

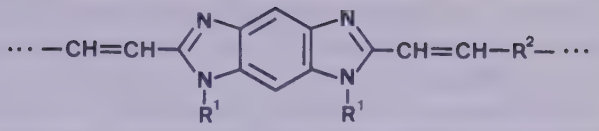
Die mittels Polykondensation in Benzoesäureanhydrid nach DMF-Extraktion erhaltenen Produkte PK 1 - PK 9 sind durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln gekennzeichnet. Somit konnte die übliche dampfdruckosmometrische Methode der Bestimmung von mittleren Molmassen hier nicht zur Anwendung kommen. Aus dem gleichen Grunde kamen auch Viskositätsmessungen von Lösungen der Polykondensate nicht in Betracht. Reines H_2SO_4 als einziges in Frage kommendes Lösungsmittel erschien für derartige Bestimmungen infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften sowie der hohen Eigenviskosität ungeeignet.

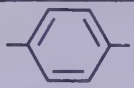
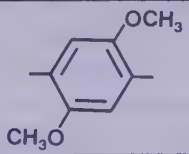
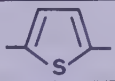
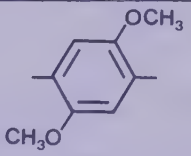
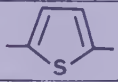
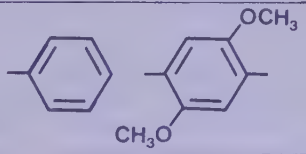
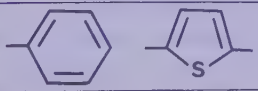
Die Elementaranalyse konnte ebenfalls nicht zur eindeutigen Charakterisierung der Kondensate herangezogen werden. Auf Grund der hohen thermischen Beständigkeiten der Polykondensate waren vollständige Verbrennungen bei der gaschromatographischen C,H,N - Bestimmung nicht allgemein zu erreichen. So lagen insbesondere die ermittelten Kohlenstoffwerte deutlich unter den berechneten theoretischen Gehalten. Es zeigte sich weiter, daß bei Mehrfachbestimmungen des gleichen Produkts Schwankungen der C- und N-Werte bis zu $\pm$ 2% auftraten. Eine Deutung dieser Effekte, speziell der zu niedrigen C-Werte, mag durch die Annahme teilweiser Graphitisierungserscheinungen der konjugierten Systeme bei der Verbrennung gegeben sein.

Es wurde versucht, eine Molmassenbestimmung mit Hilfe der Ultrazentrifugentechnik durchzuführen. Hierbei sollten sich Teilchengrößen aus der Bestimmung der Sedimentationsgeschwin-

Tabelle 4

Polykondensate der allgemeinen Struktur:



Nr.	$-R^1$	$-R^2-$	Ausgangsprodukte	Ausb. (%)	Farbe
PK 1	—H		7 , 29	68	bräunlichrot
PK 2	—H		7 , 30	89	rot
PK 3	—H		7 , 31	92	schwarzviolett
PK 4	—CH_3		8 , 29	72	rot
PK 5	—CH_3		8 , 30	45	dunkelrot
PK 6	—CH_3		8 , 31	77	dunkelviolett
PK 7			9 , 29	36	hellrot
PK 8			9 , 30	60	rot
PK 9			9 , 31	78	rotbraun

digkeit einer Lösung des Polykondensats in konz. H_2SO_4 unter Benutzung einer Schlierenoptik ermitteln lassen. Orientierende Versuche zeigten jedoch, daß infolge der hohen Dichte des Lösungsmittels keine Sedimentation, sondern im Gegenteil eine Flotation beobachtet wurde, sodaß auch diese Methode nicht anzuwenden war.+)

Die Charakterisierung der Polykondensate wurde somit nur mittels der üblichen spektroskopischen Methoden vorgenommen. Die IR-Spektren zeigten erwartungsgemäß die starke CH-Frequenz "out-of-plane" der trans-Vinylen-Gruppierungen im Bereich um 950 cm^{-1}, sowie das weitgehende Verschwinden der Carbonylabsorptionen der eingesetzten Dialdehyde. Ebenso waren die charakteristischen Schwingungen der 2.6-ständigen Methylgruppen in den Benzodiimidazol-Ausgangsverbindungen nicht mehr oder nur noch geringfügig, vermutlich hervorgerufen durch CH_3-Endgruppen, vertreten. Die Intensitäten derartiger Banden waren jedoch zu gering für eine etwaige quantitative Auswertung, die über Endgruppenbestimmungen eine Berechnung der mittleren Kondensationsgrade und Molmassen erlaubt hätte.

3.2. Spektroskopische Eigenschaften der Produkte

Von den dargestellten Modellverbindungen und Polykondensaten wurden IR-, Elektronen- und Massenspektren angefertigt. Die Massenspektren sind infolge der komplizierten Natur der Fragmentierung von Stilbenanalogen[68] sowie von Benzimidazolderivaten[69)-71] schwierig zu interpretieren, die Auswertung beschränkte sich daher auf leicht zu identifizierende Signale (M^+, $M-1^+$, M^{2+} etc.) sowie auf Fragmente, die der Abspaltung bestimmter funktioneller Gruppen zuzuordnen sind. Diese Signale werden bei der Beschreibung der Darstellung

+) Herrn Prof. Dr. P. Stock und seiner Abteilung im Anorganisch-chemischen Institut der FU Berlin sei an dieser Stelle für die Durchführung der Versuche herzlich gedankt.

der Verbindungen im experimentellen Teil neben sehr intensiven Fragmenten ungeklärter Struktur aufgeführt.

H-NMR-Untersuchungen konnten nur an einigen Modellverbindungen durchgeführt werden , da die meisten hergestellten Substanzen keine ausreichenden Löslichkeiten aufwiesen. Die erhaltenen Spektren zeigten schlecht zu interpretierende Multipletts im Bereich der Aromatenprotonen (7 - 8 ppm), auf die nicht näher eingegangen werden soll, da hieraus keine genaueren Aufschlüsse über die Natur der Verbindungen zu erhalten waren.

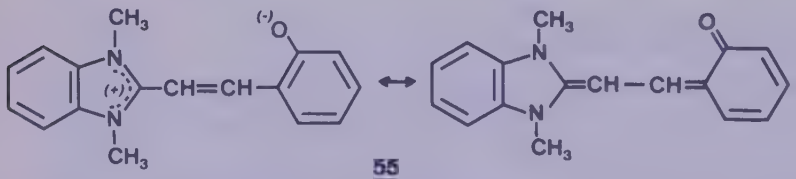
Im folgenden werden IR-Aufnahmen und UV-Vis-Spektren diskutiert.

3.2.1. IR-Spektren

Ueber die IR-Spektroskopie von Benzo[1.2-**d**;4.5-d']diimidazol und dessen Derivaten gibt es derzeit noch keine genaueren Untersuchungen. In einer japanischen Arbeit sind die Spektren einiger Aminophenylderivate abgebildet[72], ohne daß jedoch eine Interpretation hierzu geliefert wird. Ueber die Schwingungsspektren von Benzimidazolen gibt es hingegen Untersuchungen[73a),74),75)], deren Ergebnisse mit Einschränkungen auch auf das Benzodiimidazolsystem übertragbar sein könnten.

Die Interpretation der innerhalb der vorliegenden Arbeit angefertigten IR-Spektren von Modellverbindungen und Polykondensaten wurde allerdings durch die auch beim Benzimidazol ausgewiesenen erheblichen Substituenteneffekte[74] sowie durch überlagernde Eigenschwingungen der Substituenten zusätzlich erschwert. Daher soll hier versucht werden, zur Charakterisierung der Verbindungen vornehmlich die leichter zuzuordnenden Absorptionen der Molekülteile und funktionellen Gruppen heranzuziehen, die nicht dem Benzimidazolgerüst angehören. Daneben werden, soweit möglich, charakteristische Absorptionen des Azolteils aufgeführt, ohne daß deren Erwähnung mehr als rein deskriptiven Charakter haben soll.

Die untersuchten Modellsubstanzen 37 - 52, 55, 59 und 64 sowie die Polykondensate PK 1 - PK 9 besitzen jeweils eine oder mehrere trans-Vinylen-Gruppierungen (im Falle von 42, 44 und 50 handelt es sich um trans-trans-Butadienylen(1.3)-einheiten), die das Auftreten von Absorptionen im Bereich 950 - 970 cm^{-1} (C-H "out-of-plane") sowie um 1625 cm^{-1} (C=C-Doppelbindung mit aromatischer Konjugation) erwarten lassen[76]. Im Bereich 950 - 970 cm^{-1} finden sich demgemäß starke Banden, die jedoch bei den zwitterionischen Produkten 55 und 59 nur in abgeschwächter Form bei ca. 980 cm^{-1} auftreten. Diese Abschwächung kann durch einen starken Mesomerieanteil der o-chinoiden Grenzformel gedeutet werden.



55

Die Butadienyleneinheiten enthaltenden Verbindungen 42, 44 und 50 zeigen eine Verschiebung der C-H "out-of-plane"-Absorption nach 990 - 995 cm^{-1}.

Die zu erwartenden Absorptionen der C=C-Doppelbindung im Bereich 1610 - 1650 cm^{-1} waren nicht immer eindeutig zu identifizieren, da Benzimidazole allgemein bei 1620 - 1640 cm^{-1} absorbieren. Diese Absorptionen werden auf die C=N-Doppelbindung im Imidazolgerüst zurückgeführt[75]. Tatsächlich wiesen in diesem Bereich fast alle untersuchten Modellverbindungen und Polykondensate sowie auch die Dimethyl-benzodiimidazole 7 - 9 eine oder mehrere Banden auf. Beim Versuch der Interpretation dieser Schwingungen wurde die jeweils stärkste Absorption dieses Bereichs der C=C-Doppelbindung zugeordnet. Diese Zuordnung erschien empirisch gerechtfertigt, da die heterocyclischen Absorptionen nach Literaturangaben nicht sehr intensiv sind[74),75)].

Schwingungen im Bereich 1610 - 1650 cm^{-1} waren nur für die zwitterionischen Produkte 55 und 59 nicht eindeutig nachzuweisen. Dies mag eine weitere Stützung der Annahme

eines o-chinoiden Mesomerieanteils bedeuten, da die weitgehende Abschwächung derartiger Absorptionen gleichermaßen auf die Abwesenheit der C=C-Doppelbindung der "Vinylenbrücke" sowie der C=N-Doppelbindung im Ringsystem hindeutet.

In der folgenden Uebersicht sind die Schwingungen der Vinylen- bzw. Butadienylensysteme zusammengefaßt.

Tabelle 5

IR-Absorptionen der Vinylen- bzw. Butadienylen-Gruppierungen

Verb.-Nr.	C-H "out-of-plane" (cm^{-1})	C=C-Valenz (cm^{-1})	Verb.-Nr.	C-H "out-of-plane" (cm^{-1})	C=C-Valenz (cm^{-1})
37	960 st	1645 st	51	965 st	1635 m
38	955 st	1640 st	52	970 st	1635 st
39	970 st	1645 m	55	980 sw	1640 sw
40	975 m	IR-inakt.	59	975 sw	1640 sw
41	970 st	1640 m	64	960 st	1640 st
42	990 sw	1630 m	PK 1	960 st	1635 st,br
43	970 st	1645 st	PK 2	970 st	1640 st,br
44	995 st	1635 st	PK 3	950 m	1620 st,br
45	955 st	1640 st	PK 4	965 st	1630 m
46	975 m	1640 st	PK 5	970 st	1625 st,br
47	970 st	1650 st	PK 6	945 st	1640 st,br
48	965 m	1640 m	PK 7	970 st	1630 st
49	960 st	1640 st	PK 8	975 m	1625 st,br
50	995 st	1630 st	PK 9	950 m	1620 st,br

st = stark, m = mittel, sw = schwach, br = breit

Für die thiophenhaltigen Substanzen 38, 45, 49, PK 3, PK 6 und PK 9 wurden charakteristische Absorptionen in den Bereichen 1410 - 1440 cm^{-1} und 1190 - 1250 cm^{-1} erwartet[77]. Diese Schwingungen wurden jedoch durch starke Absorptionen des Benzimidazolsystems überdeckt, die auch bei den übrigen Benzimidazolverbindungen auftraten und vermutlich als "ring-stretching"- bzw. "in-plane-CH-bending"-Frequenzen zu klassifizieren sind[74].

Die Aetherstrukturen der Verbindungen 39, 46, 48, 62, PK 2, PK 5 und PK 8 lassen sich durch die für aromatische Aether spezifische Absorption bei 1020 - 1075 cm^{-1} im IR-Spektrum gut nachweisen[76]. Die genannten Produkte zeigen im Unterschied zu den übrigen untersuchten Verbindungen jeweils eine starke Bande bei 1040 - 1050 cm^{-1}.

Von Interesse, insbesondere bei der Betrachtung der IR-Spektren der Polykondensate, mußte der Bereich der Carbonylabsorption aromatischer Aldehyde (1680 - 1700 cm^{-1}) sein, da hieraus Rückschlüsse auf aldehydische Endgruppen bzw. auf niedrig kondensierte Anteile der Polymeren zu ziehen waren. In diesem Bereich fanden sich bei den Polykondensaten im allgemeinen nur schwache, stufenförmige Absorptionen. Eine deutliche Bande wurde nur im Produkt PK 7 beobachtet, das von allen durch Benzoesäureanhydrid-Kondensation dargestellten Polymeren den niedrigsten Anteil an DMF-unlöslichem Rückstand (Ausbeute 36 %) aufwies. Diese im Vergleich niedrige Ausbeute bzw. relativ hohe DMF-Löslichkeit wird so durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an niedrig kondensierten Produkten erklärlich, da selbst im Rückstand der DMF-Extraktion die IR-spektroskopisch belegte Anwesenheit von Aldehyd-Endgruppen nicht auf höhere Kondensationsgrade schließen läßt.

Das Auftreten deutlicher Carbonylabsorptionen wurde auch bei den in verschiedenen Ansätzen durch WITTIG - Kondensation erhaltenen Polymeren PK 1 beobachtet und kann analog gedeutet werden.

Die C-H - Valenzschwingungen verschiedener Herkunft (aromatisches und Alken - C-H, Methylgruppen etc.), die im Bereich 2800 - 3100 cm^{-1} zu finden sind, waren ebenso wie die N-H - Valenzschwingungen (3300 - 3500 cm^{-1})[76] infolge starker Ueberlagerungen meist nur als breite, verschmierte Banden zu erkennen und daher zur Charakterisierung von untergeordnetem Wert. Im gesamten Bereich 2800 - 3400 cm^{-1} wurden in den meisten Fällen breite, meist stufenförmige Absorptionen unterschiedlicher Intensität beobachtet.

Dieser Effekt war hauptsächlich auf die Ausbildung von

N-H-N - Wasserstoffbrücken zurückzuführen[26], die bei den am Imidazolstickstoff unsubstituierten Modellverbindungen und Polykondensaten (PK 1 - PK 3) erwartet werden konnten. Die N-substituierten Modellkörper 50 und 51 zeigten hingegen gut strukturierte Bereiche um 3000 cm^{-1} mit scharfen C-H - Valenzabsorptionen bei 3040 und 3060 cm^{-1}.

Auch bei den N-substituierten Polykondensaten PK 4 - PK 9 wies dieser Bereich gegenüber den N-unsubstituierten Produkten PK 1 - PK 3 etwas deutlichere Strukturen auf. Die übliche Bandenverbreiterung in polymeren Körpern gegenüber analogen Oligomeren definierter Größe bewirkte jedoch, daß hier ebenfalls Ueberlagerungen und zum Teil verschmierte Absorptionen beobachtet wurden. Der durch Wasserstoffbrükken hervorgerufene Verbreiterungseffekt erschien somit bei den Polykondensaten vergleichsweise geringer als bei den entsprechenden Modellsubstanzen. Immerhin ließen die erwähnten Unterschiede die Ausbildung von Brückenbindungen in den Produkten PK 1 - PK 3 zumindest in begrenztem Maße erkennen.

3.2.2. Elektronenspektren

Von den dargestellten Modellverbindungen und Polykondensaten wurden Elektronenspektren im UV- und sichtbaren Bereich aufgenommen, deren Hauptabsorptionen in der folgenden Uebersicht zusammengestellt sind. Als Lösungsmittel diente im Falle der Modellkörper meist DMF, für die Polykondensate wurde konz. H_2SO_4 verwendet. Bei Herstellung der H_2SO_4 - Lösungen mußten sowohl Erwärmen wie längeres Stehenlassen vermieden werden, da hierdurch Zersetzungserscheinungen unter erheblicher Veränderung von Bandenlage und -intensität auftraten.

Die in Tabelle 6 (S. 58) angeführten Hauptabsorptionen sind als Anregungen des konjugierten π-Elektronensystems zu deuten[78),79)] und liegen sämtlich im Bereich oberhalb von 320 nm. Sie werden meist von zwei schwächeren Absorptionen im Abstand bis zu 40 nm oberhalb und unterhalb von λ_{max}

Tabelle 6

UV - Vis - Absorptionen von Modellsubstanzen und Polymeren

Verb.-Nr.	Lsgm.	λ_{max} +) (log ε)	weitere λ +) (log ε)
37	CH_2Cl_2	335 (4,51)	326 (4,49)
	DMF	335 (4,36)	322 (4,35), 350 Sch
38	DMF	351 (4,42)	337 (4,36)
39	A.	346 (4,33)	337 Sch, 363 Sch
	DMF	348 (4,46)	336 Sch, 364 Sch
40	DMF	360 (4,64)	346 Sch, 378 (4,47)
	H_2SO_4	381 (4,47)	367 Sch, 400 Sch
41	DMF	361 (4,43)	
42	DMF	379 (4,77)	361 (4,68), 400 (4,61)
43	DMF	387 (4,82)	373 Sch, 407 (4,64)
	H_2SO_4	382 (4,69)	
44	DMF	416 (4,99)	398 (4,90), 440 (4,84)
45	DMF	426 (4,80)	407 Sch, 450 (4,62)
46	DMF	418 (4,76)	
47	DMF	394 (4,82)	413 Sch
	H_2SO_4	388 (4,81)	377 Sch, 410 Sch
48	DMF	402 (4,91)	385 Sch, 423 (4,79)
49	DMF	411 (4,88)	430 Sch
50	DMF	420 (4,96)	440 Sch
51	DMF	397 (4,77)	385 Sch, 416 Sch
	H_2SO_4	375 (4,72)	
52	DMF	395 (4,80)	380 Sch, 414 (4,65)
55	DMF	524 (4,30)	338 (4,16), 950 (3,85)
	DMF-A.(1:1)	320 (3,99)	470 (3,66)
59	DMF-A.(1:1)	368 (4,29)	530 (4,27)
PK 1	H_2SO_4	455	480 Sch
PK 2	H_2SO_4	482	
PK 3	H_2SO_4	512	545 Sch
PK 4	H_2SO_4	459	480 Sch
PK 5	H_2SO_4	488	
PK 6	H_2SO_4	524	
PK 7	H_2SO_4	452	480 Sch
PK 8	H_2SO_4	475	
PK 9	H_2SO_4	521	

+) λ-Werte in nm A. = Aethanol Sch = Schulter

begleitet, die bei Produkten mit hohen Anteilen an cis-Vinylengruppierungen stärker hervortreten[1)], bei den hier vorliegenden, durch J_2 - Behandlung umgelagerten bzw. bereits durch Synthese postulierten, reinen all-trans-Verbindungen jedoch meist nur als Schultern erkennbar sind. Das Vorhandensein derartiger Schultern läßt allerdings vermuten, daß die Anwesenheit geringer Mengen an cis-Verbindung auch in umgelagerten Produkten nicht auszuschließen ist.

Einige Modellverbindungen wurden sowohl in DMF als auch in konz. H_2SO_4 vermessen. Die dabei auftretenden Abweichungen der λ_{max}-Werte liegen innerhalb $\pm$ 25 nm, sodaß ein Vergleich der Absorptionen von Polykondensaten (in H_2SO_4) und Modellkörper (in DMF) erlaubt sein dürfte. Der Bereich unterhalb von 300 nm wurde nicht berücksichtigt, da sich hier nach Literaturangaben die zumeist pH-abhängigen Absorptionen einfacher Benzimidazolsysteme befinden[73b)], die somit nicht den hier betrachteten höher konjugierten π-Elektronensystemen zuzuordnen sind.

Der Vergleich analoger Modellverbindungen ergab die erwarteten Beziehungen. So lassen sich bathochrome Verschiebungen bei ansonsten strukturanalogen Verbindungen durch Substitution von Phenyl- bzw. p-Phenyleneinheiten mit elektronenspendenden Substituenten (Methylendioxy- und Methoxygruppen) sowie durch Ersatz von Benzol- durch Thiophenkerne (π-Ueberschuß - Aromat) feststellen[22)]. Entsprechende Effekte finden sich gleichermaßen bei Vergrößerung des konjugierten Systems, sei es durch Einführung von Butadienylen- anstelle von Vinylenstrukturen (Verbindungen 42, 44 und 50 gegenüber 40, 43 und 47), sei es durch Vergrößerung des Systems um ganze Arylvinyleneinheiten (Verbindungen 43 - 52 gegenüber 37 - 42)[80)-83)]. Die längstwelligen Absorptionsmaxima besitzen daher erwartungsgemäß die Polykondensate PK 1 - PK 9, wobei auch hier Abstufungen durch Methoxy-Substitution (PK 2, PK 5 und PK 8) bzw. Einbau von Thiophenkernen (PK 3, PK 6 und PK 9) auftreten.

N-Substitution im Benzodiimidazolsystem durch Methyl- oder Phenylreste hat sowohl bei den analogen Modellsubstan-

zen 47, 51 und 52 wie auch bei den analogen Polykondensaten PK n, PK (n+3) und PK (n+6) (n = 1,2,3) keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage des Hauptabsorptionsmaximums.

Die Elektronenspektren der zwitterionischen Verbindungen 55 und 59 zeigen in DMF-Aethanol (1:1) zwei breite Absorptionen, die nicht die bei den übrigen Modellverbindungen auftretenden Schultern aufweisen. Für 55 zeigt sich weiter eine starke Abhängigkeit der λ_{max}-Werte von der Anwesenheit protonenhaltiger Lösungsmittel wie z. B. Aethanol. In reinen aprotischen Lösungsmitteln (DMF) tritt zudem eine weitere Absorption bei längeren Wellen (um 950 nm) auf. Für 59 konnte eine ähnliche zusätzliche Bande in aprotischen Lösungsmitteln wegen der schlechten Löslichkeit in reinem DMF bei Raumtemperatur nicht gemessen werden. Immerhin ist eine solche Absorption auch hier zu vermuten, da heiße, sehr verdünnte Lösungen von 59 in DMF eine grünliche Färbung aufweisen, die bei Zusatz von Alkohol oder H_2O sofort in die rötliche der DMF-Aethanol-Lösung übergeht. Die Unterschiede der Elektronenspektren von 55 und 59 in protonenfreien und protonenhaltigen Lösungsmitteln sind möglicherweise auf Solvatationserscheinungen bzw. auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur anionischen Phenolatgruppierung zurückzuführen.

3.3. Leitfähigkeitsuntersuchungen

Für den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bei organischen konjugierten Systemen in festem Zustand gibt es mehrere Theorien[3a),83),84)]. Ein plausibler Vorschlag ist die Annahme eines Bändermodells ähnlich dem der anorganischen Halbleiter, wobei das Valenzband einem angenommenen einheitlichen π-Elektronensystem über den gesamten Festkörper entspricht und durch eine verbotene Zone vom energetisch höher liegenden Leitungsband getrennt ist[84)]. Diese kann durch Zuführung thermischer Energie überwunden werden. Die um den Betrag ΔE aktivierten π-Elektronen

fungieren dann als Ladungsträger. Ihre Auftrittswahrscheinlichkeit erhöht sich mit steigender Temperatur und ist durch die Beziehung $\exp(-\Delta E/kT)$ charakterisiert. Die elektrische Leitfähigkeit σ des Körpers gehorcht dem Ausdruck :

$$\sigma = \sigma_o \cdot e^{\frac{-\Delta E}{2\,kT}}$$

Dies bedeutet eine Leitfähigkeitszunahme bei Temperaturerhöhung[22]. Die Stoffkonstante σ_o ist als spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Temperatursteigerung zu deuten.

Einen wichtigen Faktor für die Leitfähigkeiten fester organischer Substanzen stellt die Festkörperordnung dar. Relativ ungeordnete, nur mäßig kristalline oder amorphe Substanzen zeigen gegenüber chemisch ähnlichen, jedoch gut kristallisierenden Körpern erniedrigte σ-Werte[1),2),4)]. Dies erscheint plausibel bei Annahme eines erschwerten Ladungstransports über die Grenzen des einzelnen Moleküls hinweg, der in ungeordneten Systemen angenommen werden kann.

Da polymere konjugierte Substanzen im allgemeinen keinen hohen Kristallisationsgrad besitzen, führt die im Idealfall unendliche Kettenverlängerung nicht zu einem stetigen Anstieg der Leitfähigkeitswerte, wie er bei niederen analogen Oligomeren beobachtet werden kann. Dieser Effekt wurde bei einigen homologen Reihen untersucht[1),2)].

Beim Vergleich von Systemen ähnlicher Kristallinität wird die Leitfähigkeit hauptsächlich von der Kettenlänge des konjugierten Systems sowie von der Anwesenheit elektronenspendender Gruppierungen positiv beeinflußt. Zu diesen zählen Substituenten erster Ordnung sowie π-Ueberschuß-Heterocyclen. Ein derartig hervorgerufener Leitfähigkeitsanstieg ist zumeist von einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie ΔE begleitet, die wiederum oft mit einer bathochromen Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums im Elektronenspektrum einhergeht[22].

Die Messungen der Gleichstromdunkelleitfähigkeiten wurden in einer von DANHAEUSER und MANECKE[85] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Dazu wurden die Substanzproben in der Meßzelle mit einem Druck von 1500 kp/cm^2 zu Tabletten ge-

preßt, deren Durchmesser 15 mm und deren Schichtdicke 0,2 - 0,8 mm betrugen. Als Elektroden fungierten Unterlage und Preßstempel aus Edelstahl, die durch Glimmerplatten von der übrigen Apparatur isoliert waren und an eine Gleichstromquelle von 85 V angeschlossen wurden. Je nach thermischer Beständigkeit wurde die Probe elektrisch auf 120 - 170 °C aufgeheizt und langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wurde mit Hilfe eines Amperemeters (Meßbereich 10^{-5} - 10^{-13} A) in Abständen von jeweils ca. 10 °C der Stromdurchfluß durch die Probe gemessen. Während der Messung wurde der Preßdruck von 1500 kp/cm^2 konstant gehalten.

Die spezifischen Leitfähigkeiten für gegebene Temperaturen berechnen sich nach der Gleichung :

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{q} \; (\Omega^{-1}cm^{-1}) \; .$$

Dabei sind : I = Stromstärke in A, U = Meßspannung (85 V), d = Dicke der Tablette in cm, q = Tablettenquerschnitt in cm^2. Die Tablettendicke wurde nach der Messung mit einer Mikrometerschraube bestimmt, der Querschnitt berechnete sich aus dem vorgegebenen Durchmesser.

Aus den ermittelten Meßwerten wurde über einen Computer die lineare Ausgleichsfunktion $\lg \sigma = f (1/T)$ berechnet, aus deren Ordinatenabschnitt und Steigung die Größen σ_o und ΔE erhalten wurden. Gleichzeitig wurde die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (25 °C = 298 °K) σ_{298} durch Extrapolation ermittelt.

An einigen Proben, die nach Aufheizung unter Druck sofort und, bei Belassung der Probe in der Apparatur, nach erneutem Aufheizen noch einmal vermessen wurden, ergaben sich um bis zu zwei Größenordnungen höhere spezifische Leitfähigkeiten bei der zweiten Messung. Eine erneute dritte Messung in analoger Weise ergab jedoch gegenüber der zweiten nur unwesentlich veränderte Werte. Da jede Messung ca. 5 - 6 Stunden Zeit erfordert, während der die Probe einer erhöhten Temperatur sowie dem Preßdruck ausgesetzt ist, wurde die erhöhte Leitfähigkeit bei wiederholter Messung als eine Art Sintereffekt gedeutet, der auf die Festkörperstruktur insbesondere

der nur wenig kristallinen Produkte einen Einfluß ausüben könnte. Dies schien vor allem für die Polykondensate zutreffend, da diese bei der Aufarbeitung als harte und spröde Partikel anfielen, die zur Messung durch Behandlung in einer Achat - Kugelmühle zu feinem Pulver zerrieben und als solches zu Tabletten gepreßt wurden. Da durch das Pulverisieren eine zusätzliche Herabsetzung der Festkörperordnung vermutet werden mußte, sollte sich letztere durch einen längeren Preßvorgang bei erhöhter Temperatur wiederherstellen und eventuell noch erhöhen lassen.

Um also einen vergleichbaren Ordnungsgrad sowie eine gute Reproduzierbarkeit der Messung zu erreichen, wurden daraufhin alle Proben vor der Messung 12 Stunden bei ca. 150 °C und 1500 kp/cm^2 in der Apparatur vorgepreßt. Die so erhaltenen Meßergebnisse veränderten sich dann auch wirklich beim erneuten Vermessen der Probe kaum.

In der folgenden Tabelle (S. 64) sind die Werte für σ_o, σ_{298} und ΔE sowie zum Vergleich die λ_{max}-Werte der Elektronenspektren für einige Modellsubstanzen und für die nach dem Benzoesäureanhydrid - Verfahren dargestellten Polykondensate PK 1 - PK 9 angegeben.

Die Interpretation der erhaltenen σ-Werte führte zu dem bereits vermuteten Schluß, daß Benzimidazol- bzw. Benzodiimidazolsysteme als π-Mangel-Heterocyclen keinen günstigen Einfluß auf die elektrischen Leitfähigkeiten konjugierter Systeme ausüben. So war keine der untersuchten Substanzen als organischer Halbleiter im eigentlichen Sinne anzusehen, von dem erst bei Leitfähigkeiten oberhalb $10^{-12}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ gesprochen werden kann[21]. Auch die Aktivierungsenergien ΔE, die fast sämtlich über 1,0 eV liegen, sprechen gegen gute Leitfähigkeitseigenschaften.

Qualitative Abstufungen der ΔE-Werte ließen sich hingegen feststellen. So wiesen, im Vergleich zu den Benzolanalogen 43, PK 1, PK 4 und PK 7, die thiophenhaltigen Substanzen 45, PK 3, PK 6 und PK 9 erwartungsgemäß niedrigere Aktivierungsenergien auf.

Tabelle 7

Gleichstromdunkelleitfähigkeiten unter 1500 kp/cm^2 Druck

Verb.-Nr.	σ_o ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	σ_{298} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (eV)	λ_{max} (nm)	Lsgm.
40	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-15}$	1,43	360	DMF
43	$1{,}75 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-13}$	1,26	387	DMF
45	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	$2{,}4 \cdot 10^{-14}$	0,80	426	DMF
47	$1{,}24 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-20}$	1,8	394	DMF
51	$1{,}57 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-18}$	1,7	397	DMF
52	$4{,}08 \cdot 10^{-6}$	$5{,}6 \cdot 10^{-14}$	0,93	395	DMF
55	$3{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	1,35	320	DMF-A.[a]
59	0,20	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	1,30	368	DMF-A.[a]
PK 1	0,11	$2{,}2 \cdot 10^{-15}$	1,6	455	H_2SO_4
PK 2	0,17	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$	1,37	482	H_2SO_4
PK 3	0,16	$7{,}2 \cdot 10^{-13}$	1,35	512	H_2SO_4
PK 3[b]	0,35	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	1,37	512	H_2SO_4
PK 4	$4{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-15}$	1,6	459	H_2SO_4
PK 5	13,2	$8{,}4 \cdot 10^{-14}$	1,6	488	H_2SO_4
PK 6	$2{,}06 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-13}$	1,17	524	H_2SO_4
PK 7	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-17}$	1,55	452	H_2SO_4
PK 8	$5{,}64 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-16}$	1,36	475	H_2SO_4
PK 9	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	1,10	521	H_2SO_4

a) Mischungsverhältnis 1 : 1 A. = Aethanol

b) gemessen bei 2700 kp/cm^2

Eine etwaige Erhöhung der Leitfähigkeiten durch erleichterten Ladungsträgertransport in Produkten mit Wasserstoffbrückenbindungen konnte nicht registriert werden. So ergaben sich für die N-unsubstituierten Polykondensate mit den durch IR-Aufnahmen in geringem Maße nachgewiesenen NH-N-Brücken in etwa gleiche σ- sowie ΔE-Werte (PK 1 - PK 3) wie für die jeweils analogen N-substituierten Produkte PK 4 - PK 9. Der Vergleich der analogen Modellsubstanzen 47, 50 und 51 zeigte sogar für das N-unsubstituierte, Wasserstoffbrücken enthaltende Produkt 47 die geringste Leitfähigkeit bei gleichzeitig höchster Aktivierungsenergie ΔE. Hieraus darf allerdings nicht auf einen allgemein leitfähigkeitsmindernden Einfluß von Wasserstoffbrücken geschlossen werden, da die Meßgenauigkeit der benutzten Apparatur in den hier zur Diskussion stehenden Bereichen (Meßwerte um 10^{-11} A) mitunter unbefriedigend war.

Zur ungefähren Klärung der Leitfähigkeitsabhängigkeit vom Preßdruck wurde das Polykondensat PK 3 noch einmal bei 2700 kp/cm^2 vermessen. Die hierbei erzielte Steigerung der σ-Werte blieb innerhalb einer Größenordnung. Der Druckeinfluß konnte somit gegenüber chemischen Strukturfaktoren als gering eingeschätzt werden.

Interessant erschienen die Meßergebnisse für die zwitterionischen Verbindungen 55 und 59. Im Vergleich zu den anderen Modellsubstanzen mit π-Elektronensystemen analoger Größe ergaben sich hier relativ hohe Werte für σ_o und σ_{298}. Offenbar übt die elektronenspendende anionische Phenolatgruppierung einen recht günstigen Einfluß auf die Leitfähigkeiten aus. Eine genauere Untersuchung derartiger Effekte mußte jedoch wegen der präparativen Unzugänglichkeit größerer, speziell polymerer zwitterionischer Systeme unterbleiben.

Insgesamt gesehen sind die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der untersuchten Polykondensate, wahrscheinlich auf Grund der niedrigen Festkörperordnungen, nicht wesentlich höher als die der zumeist kristallinen analogen Modellverbindungen. Eine interpretierbare Relation zwischen den Meßwerten für ΔE und λ_{max} war bei den betrachteten Sub-

stanzen nicht zu erkennen, konnte aber infolge der chemischen Verschiedenheit der untersuchten Produkte, die keine homologen Reihen bilden, wohl auch nicht erwartet werden.

3.4. Thermoanalytische Untersuchungen

Um einen Aufschluß über die thermischen Beständigkeiten bzw. über Abbaureaktionen der Polykondensate bei erhöhter Temperatur zu erhalten, wurden Thermoanalysen der Produkte PK 1 - PK 9, 47 und 49 durchgeführt. Es wurden jeweils die Kurven der Thermogravimetrie (TG) und der Differentialthermogravimetrie (DTG) zur Ermittlung von Zersetzungspunkten oder -bereichen sowie die Kurve der Differentialthermoanalyse (DTA) zur Bestimmung exo- oder endothermer Vorgänge aufgenommen. Hierzu wurden die gepulverten Proben eingewogen und im Thermoanalysegerät von Raumtemperatur auf ca. 830 °C aufgeheizt. Die Aufheizrate betrug 4 °C/Min., als Vergleich diente ein Al_2O_3-Standard. Die Messungen wurden wahlweise in Luft oder N_2 vorgenommen. Nach der Messung wurde jeweils der Rückstand ausgewogen.

Bei den in Luft vorgenommenen Messungen wurde jeweils Verbrennung festgestellt, wobei die Modellsubstanzen keinen, die Polykondensate nur einen Rückstand von 1 - 2 % der Einwage hinterließen. Bei den in N_2 vermessenen Polykondensaten verblieben hingegen nach dem Aufheizen bis auf eine Ausnahme Rückstände von über 50 %. In der folgenden Uebersicht sind die thermoanalytischen Daten zusammengestellt (S. 67).

Zersetzungsbeginn und -ende wurden aus der TG-Kurve ermittelt, wobei der Beginn durch den Anfang einer deutlichen Gewichtsabnahme gekennzeichnet ist. Bei den in N_2 vermessenen Polykondensaten konnte der Zersetzungsbeginn nur ungefähr bestimmt werden, da die Gewichtsabnahmen hier nur allmählich einsetzten und meist ziemlich kontinuierlich verliefen. Ein Zersetzungsende vor Erreichen der höchsten Aufheiztemperatur wurde durch ein plötzliches Abknicken der

Tabelle 8

Thermoanalytische Daten von Modellverbindungen und Polykondensaten

Prod.-Nr.	Gas-strom	Beginn d. Zers. (°C)	Ende (°C)	Hauptzers.-bereich (°C)	Umwandl.-Pkt. (°C)	Rest bei 830 °C (% Einw.)
47	Luft	380	630	410 s um 520	400 ex. 435 en. 510 ex.	0
49	Luft	370	630	380 s um 440	380 ex. ca.430 ex. ca.580 ex.	0
	N_2	435	--	440 s	440 ex.	48
PK 1	Luft	315	640	400 - 640	ca.600 ex.	1
	N_2	ca.500	--	540 - 600	--	57
PK 2	Luft	290	620	kont.	330 ex. ca.370 ex. 575 ex.	2
	N_2	ca.330	--	kont.	--	51
PK 3	Luft	300	640	kont.	ca.380 ex. ca.480 ex. 600 ex.	2
	N_2	ca.410	--	kont.	--	52
PK 4	N_2	ca.440	--	460 - 560	--	69
PK 5	N_2	ca.330	--	340 - 510	--	59
PK 6	N_2	ca.360	--	430 - 510	--	55
PK 7	N_2	ca.430	--	um 500	ca.500 ex.	51
PK 8	N_2	ca.400	--	410 - 450	ca.425 ex.	53
PK 9	N_2	ca.320	610	430 - 540	ca.400 en. ca.520 en.	5

s = scharfer Zersetzungspunkt

kont. = kontinuierlich, kein Maximum im DTG

ex. = exotherm, en. = endotherm

TG-Kurve im Anschluß an starke Gewichtsabnahmen markiert. Dieser Effekt wurde bei den Messungen, bei denen Rückstände von über 45 % der Einwage hinterblieben, nicht beobachtet. In diesen Fällen verlief die TG-Kurve kontinuierlich bis zum Ende des Aufheizens (ca. 830 °C) weiter.

Zersetzungspunkte (bei Modellsubstanzen) oder Hauptzersetzungsbereiche (bei den Polykondensaten) wurden aus den DTG-Kurven ermittelt, die bei den entsprechenden Temperaturen scharfe bzw. breitere, mitunter sehr flache und verschwommene Maxima, die z. T. über Temperaturintervalle von mehr als 100 °C reichten, aufwiesen. Bei einigen Polykondensaten ließ sich an der DTG-Kurve kein Maximum ablesen, sodaß in diesen Fällen auf eine streng kontinuierliche Zersetzung bzw. Gewichtsabnahme während der Messung geschlossen werden kann.

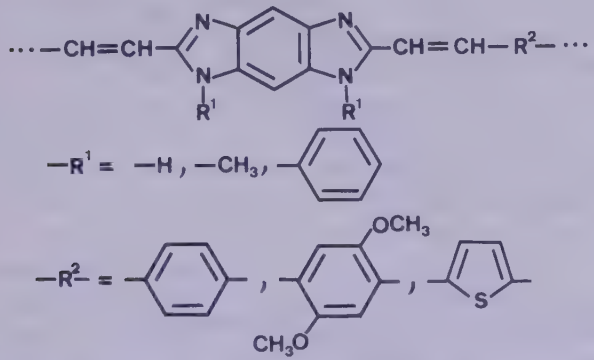
Erkennbare endo- oder exotherme Zersetzungen oder Umwandlungen ließen sich aus den DTA-Kurven ermitteln und waren hauptsächlich bei den Modellverbindungen 47 und 49 sowie bei den in Luft erhitzten Polykondensaten PK 1 - PK 3 zu beobachten. Unter N_2 zeigten die Substanzen PK 7 und PK 8 schwach exotherme Effekte. Im allgemeinen stimmten die aus den DTG-Kurven abgelesenen Zersetzungsbereiche mit den aus der DTA ermittelten exothermen Erscheinungen überein, sodaß diese vorzugsweise als Verbrennungen bzw. Abbaureaktionen interpretiert werden können. Exotherme Strukturumwandlungen ohne chemischen Abbau waren nicht zu beobachten.

Das Verhalten des Produkts PK 9 wich von dem der übrigen unter N_2 vermessenen Polykondensate ab. Hier wurde eine deutlich endotherm verlaufende, fast vollständige Zersetzung bis 610 °C beobachtet. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten konnte nicht gefunden werden.

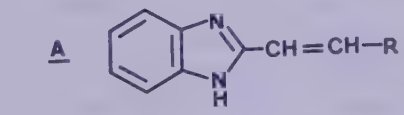
Die Produkte PK 1, PK 4 und PK 7, die unsubstituierte p-Phenyleneinheiten enthalten, besitzen etwas höhere Thermostabilitäten als die analogen methoxy-substituierten bzw. thiophenhaltigen Produkte. Die größte Stabilität zeigte das Kondensat PK 1, bei dem unter N_2 erst ab ca. 500 °C eine merkliche Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte.

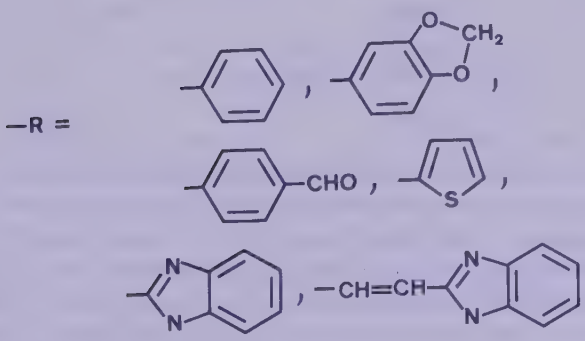
4. Zusammenfassung

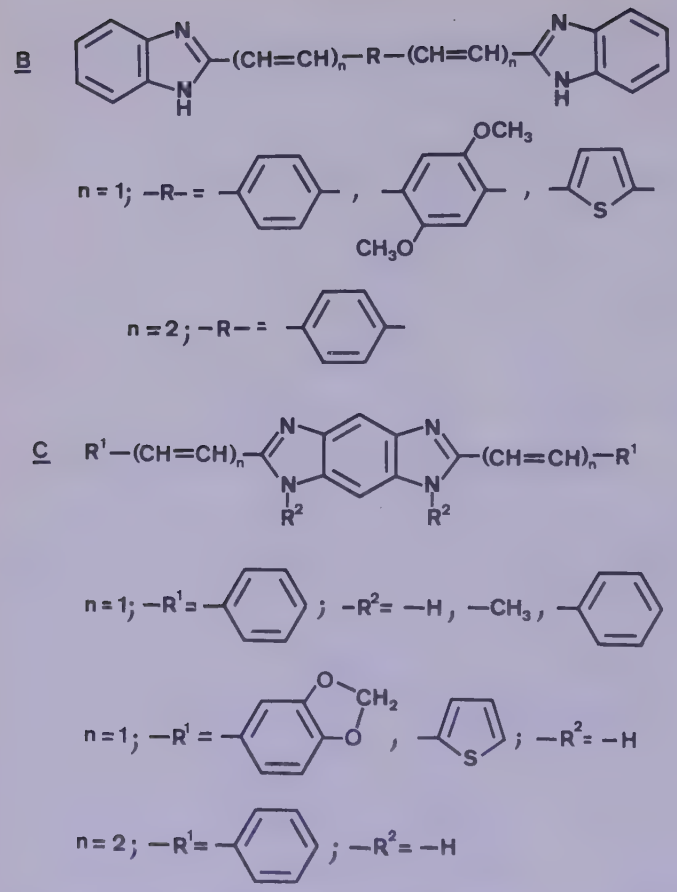
In der vorliegenden Arbeit wurden polymere Heteroarylenvinylene mit in die Kette eingebauten Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolsystemen synthetisiert.



Zur Ermittlung optimaler Synthesewege sowie zu Vergleichszwecken wurden folgende Modellsubstanzen der Typen A, B und C z. T. erstmalig dargestellt.







Zur Synthese wurden wahlweise WITTIG-Reaktionen, KNOEVENAGEL-Kondensationen in Benzoesäure- oder Acetanhydrid sowie Kondensationen von Aldehyd-Hydrogensulfit-Addukten mit aromatischen o-Diaminen nach MARVEL[29] angewendet. Die für die Reaktionen benötigten WITTIG-Salze (2 und 4, vgl. S. 19,21) waren bislang noch nicht bekannt, bei anderen Vorprodukten konnten Ausbeute- und Reinheitsverbesserungen gegenüber bekannten Darstellungsverfahren erzielt werden (S. 23,27).

Einige Synthesen verliefen nicht wie geplant, es kam dabei zu Nebenreaktionen, die hauptsächlich auf die Empfindlichkeit eingesetzter 1.2.4.5-Tetraminobenzole zurückzuführen waren. Die hierbei entstandenen Produkte konnten teilweise aufgearbeitet und charakterisiert werden (vgl. S. 26,29).

Die dargestellten Modellkörper und Polykondensate waren vor allem bezüglich ihres Verhaltens im festen Zustand beim Anlegen von Gleichspannungen sowie bezüglich ihrer Thermostabilitäten von Interesse. Sie wurden daher außer auf spektrale Eigenschaften auf Gleichstromdunkelleitfähigkeiten sowie thermoanalytisch untersucht. In den Fällen, in denen die Synthese ein cis-trans-Isomerengemisch ergab, wurden die Produkte vor den Messungen mittels J_2 in die all-trans-Formen umgelagert[4),22)].

Quantitative Elementaranalysen, IR- und Massenspektren bestätigten die durch Synthese postulierten Strukturen der Modellsubstanzen. Die IR-Spektren der Verbindungen A und B sowie der Verbindungen C und der Polykondensate mit jeweils R^2 = -H ließen das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken erkennen. Die Elementaranalysen der Polymeren ergaben zu niedrige C- und N-Gehalte bezüglich der für ideale Strukturen berechneten Werte. Derartige Erscheinungen sind jedoch bei thermostabilen Polymeren infolge unvollständiger Verbrennung nicht auszuschließen.

Beim Vergleich der Elektronenspektren von Modellsubstanzen und Polykondensaten zeigten sich bei ansonst analogen Verbindungen erwartungsgemäß bathochrome Verschiebungen, wenn anstelle von p-Phenylenkernen entsprechende methoxysubstituierte Einheiten oder Thiophensysteme eingeführt wurden[22)]. Die Vergrößerung des konjugierten π-Elektronensystems in der Reihe der Modellsubstanzen durch Einführung von Butadienylen- anstelle von Vinylenstrukturen sowie durch Verlängerung der Kette um eine Arylvinyleneinheit hatten ebenfalls Verschiebungen des Hauptabsorptionsmaximums zu längeren Wellen zur Folge. Dagegen zeigten N-Substitutionen im Benzodiimidazolsystem praktisch keinen Einfluß auf die Elektronenspektren.

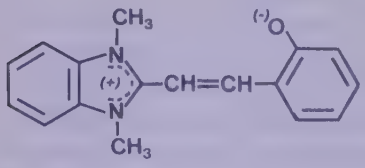
Die elektrischen Dunkelleitfähigkeiten der untersuchten Substanzen bei Raumtemperatur (σ_{298}) lagen bei den Modellverbindungen unterhalb der Größenordnung von $10^{-14}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und wiesen auch für die Polykondensate nur geringfügig höhere Werte auf. Bei letzteren konnten Erhöhungen bis zu $10^{-12}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ durch Einbau von Thiophensystemen in die Kette erreicht werden. Die allgemein nicht besonders guten Leitfähigkeitswerte liegen vermutlich im π-Mangel-Charakter des Benzimidazol- bzw. Benzodiimidazolsystems begründet. Hierzu kommt bei den Polykondensaten die schwache Neigung zur Kristallisation und die damit verbundene niedrige Festkörperordnung. Ein positiver Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die elektrischen Leitfähigkeiten konnte nicht beobachtet werden.

Die Leitfähigkeiten aller untersuchten Körper sind temperaturabhängig und gehorchen der Beziehung

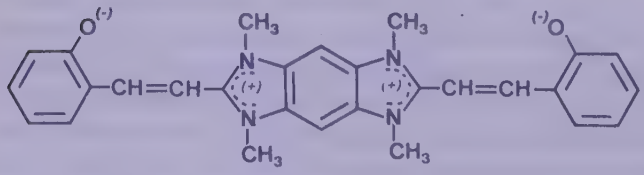
$$\sigma = \sigma_o \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2\,kT}}.$$

Aus der durch Computerauswertung ermittelten linearen Auftragung von $\log \sigma = f\,(1/T)$ ließen sich die Werte für σ_o, σ_{298} und ΔE ermitteln.

Außer den angegebenen Modellkörpern wurden zwei zwitterionische Verbindungen (55 und 59) dargestellt und untersucht, von denen 55 literaturbekannt war[65].



55



59

Diese Substanzen zeigen von den übrigen Modellkörpern abweichende Elektronenspektren und erheblich höhere elektrische Leitfähigkeiten. So erreicht 59 mit einem Leitfähigkeitswert von $\sigma_{298} = 2 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} cm^{-1}$ bereits die Größenordnung der höchsten σ-Werte der in dieser Arbeit untersuchten Polykondensate. Darstellungsversuche analoger polymerer Körper schlugen jedoch fehl.

Von Interesse waren weiterhin die Lösungseigenschaften der untersuchten Substanzen. Die Modellverbindungen A, B und C zeigen noch in sehr verdünnten neutralen Lösungen (Alkohol oder DMF) starke blaue bis grünliche Fluoreszenzerscheinungen, die bei Säurezusatz verschwinden. In Eisessig bilden die Verbindungen der Typen B und C teils sehr gut kristallisierende Essigsäure-Addukte, aus denen die freien heterocyclischen Verbindungen hydrolytisch oder durch einfaches Erhitzen wieder freigesetzt werden können. Die Polykondensate sind in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Sie zeigen begrenzte Löslichkeiten in konz. H_2SO_4, zersetzen sich jedoch beim Erwärmen derartiger Lösungen auf 50 - 60 °C.

Die Schwerlöslichkeit der Polymeren verhinderte die Bestimmung von mittleren Kondensationsgraden und andere übliche Untersuchungsmethoden (Endgruppenbestimmungen, Viskositätsmessungen etc.). Auch Sedimentationsversuche in der Ultrazentrifuge mit Lösungen der Polykondensate in konz. H_2SO_4 bei Raumtemperatur blieben erfolglos. Hier traten im Gegenteil Flotationserscheinungen auf.

Die thermischen Beständigkeiten der Polykondensate, insbesondere die der p-Phenyleneinheiten enthaltenden Körper, sind relativ hoch. In Luft wurde thermoanalytisch eine allgemein sehr langsam einsetzende Verbrennung ab ca. 300 °C beobachtet, die jeweils beinahe kontinuierlich bis ca. 640 °C verlief. Unter N_2 verblieben mit einer Ausnahme beim Aufheizen auf 830 °C noch Rückstände von 50 - 70 % der Einwage. In einem dieser Fälle (R^1 = p-Phenylen-, R^2 = -H) konnte erst bei 500 °C der Beginn einer Gewichtsabnahme unter Zersetzung festgestellt werden (vgl. S. 67,68).

5. Experimenteller Teil

5.1. Geräte

Die Elektronenspektren wurden mit dem Gerät DK 2A der Fa. Beckmann, die IR-Spektren (KBr) mit dem IR-Spektrometer 257 von Perkin-Elmer aufgenommen. Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 111-Gnom der Firma Varian oder, falls quantitative Angaben vorliegen, bei 70 eV mit dem Apparat CH-5-D von Varian und anschließender Computerauswertung durchgeführt. Für thermoanalytische Messungen wurde der Thermoanalyzer 2 der Firma Mettler benutzt.

Mikro-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin (FB 21, WE 2) ausgeführt.

Die Gleichstromdunkelleitfähigkeiten wurden durch Messung von Stromstärken in einer Apparatur nach DANHAEUSER und MANECKE[85] mit anschließender Computerauswertung ermittelt.

Schmelz- oder Zersetzungspunkte der niedermolekularen Produkte wurden an einem KOFLER-Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Polykondensate wurden thermoanalytisch vermessen.

5.2. Vorprodukte

1.5-Diamino-2.4-dinitro-benzol (19):
20 g 1.5-Dichlor-2.4-dinitro-benzol wurden in 200 ml Formamid 8 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Dabei wurde NH_3-Gas durch die Lösung geleitet. Nach Erkalten wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und mit heißem Aceton gewaschen. Gelbbräunliches Pulver, Ausb. 40 %. Schmp. 315 °C (Lit.[47]: 315 °C).

1-Amino-5-dimethylamino-2.4-dinitro-benzol :
Diese Verbindung wurde erhalten, wenn bei 16 Stdn. Reaktionsdauer und Verwendung von DMF anstelle von Formamid in ansonst gleicher Weise gearbeitet wurde. Gelbrote Kristalle,

Ausb. 15 %. Schmp. 159-160 °C (Aceton).

$C_8H_{10}N_4O_4$ (226,2) Ber. C 42,48 H 4,46 N 24,77
Gef. C 42,31 H 4,48 N 24,60

Massenspektrum: m/e: 227, $(M+1)^+$; 226, M^+; 209, $(M-OH)^+$; 196 $(M-NO)^+$; 179, $(M-OH-NO)^+$; 163, $C_8H_9N_3O^+$; 147, $C_7H_5N_3O^+$.

1.5-Bis-(methylamino)-2.4-dinitro-benzol (20):
40 ml einer ca. 40 %igen wäßrigen Lösung von Methylamin (ca. 0,5 Mol) wurden mit 80 ml DMAc verdünnt. In dieses Gemisch wurde innerhalb von 10 Min. 0,1 Mol in DMAc gelöstes 1.5-Dichlor-2.4-dinitrobenzol eingerührt. Dabei erfolgte sofort eine heftige Reaktion, die durch weitere 30 Min. Rühren vervollständigt wurde. Das ausgefallene Produkt 20 wurde abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Gelbes feinkristallines Pulver, Ausb. 92 %. Schmp. 318 °C (Lit.[28]: 320-321 °C).

1.5-Diamino-2.4-bis-(tosylamino)-benzol (Vereinfachung der Methode von ARIENT und MARHAN[48]):
Zu der Lösung von 0,3 Mol N.N'-Ditosyl-m-phenylendiamin (22) in 600 ml 1 n NaOH wurde die Suspension von 0,65 Mol diazotierter Sulfanilsäure zugetropft. Dabei wurde durch portionsweise Zugabe von konz. NH_3-Lösung der pH-Wert soweit alkalisch gehalten, daß sich kein Niederschlag bilden konnte. Anschließend wurde die klare, tiefrote Lösung des gebildeten Azofarbstoffs auf 90 °C erwärmt. Unter starkem Rühren wurden dann ca. 140 g Natriumdithionit in kleinen Portionen zugegeben. Es erfolgte jeweils heftiges Aufschäumen, das durch Zugabe einiger Tropfen Silikonöl gemildert wurde. Gegen Ende der Reaktion hellte sich die Lösung unter Abscheidung des Produkts auf. Die Dithionit-Zugabe wurde beendet, als beim weiteren Eintragen kein Schäumen und keine weitere Aufhellung mehr beobachtet wurde. Das Produkt wurde sofort abgesaugt und mit viel heißem Wasser salzfrei gewaschen. Rosa Pulver, nach Umkristallisieren weiße Kristalle. Ausb. 63 %. Schmp. 227 °C (Alkohol) (Lit.[48]: 228 °C).

N.N'-Dimethyl-N.N'-ditosyl-m-phenylendiamin :
0,2 Mol 22 wurden in 150 ml 4 n NaOH unter Erwärmen suspendiert. Nach Zugabe von 36 ml Dimethylsulfat wurde 5 Min.

gekocht, abgekühlt und noch je dreimal 100 ml 4 n NaOH und 36 ml Dimethylsulfat in gleicher Weise unter Erwärmen zugegeben. Nach 12 Stdn. Stehen wurde abgesaugt, mit 1500 ml 0,75 n NaOH ausgekocht, erneut abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 90 %. Schmp. 134-135 °C (Alkohol/Wasser).

$C_{22}H_{24}N_2O_4S_2$ (444,6) Ber. C 59,44 H 5,44 N 6,30
Gef. C 59,80 H 5,70 N 6,35

2.6-Bis-(chlormethyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (14) (Verbesserung der Methode von KNOBLOCH und NIEDRICH[47]):

0,1 Mol 1.2.4.5-Tetraminobenzol-tetrahydrochlorid (17)[48] wurden in 100 ml 4 n HCl suspendiert, mit 0,3 Mol Chloressigsäure versetzt und unter N_2 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Hierbei schied sich das Dihydrochlorid von 14 ab, das aus heißem Wasser unter Aktivkohlezusatz mit konz. HCl umgefällt wurde. Zur wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wurde tropfenweise NaOAc-Lösung gegeben, wobei die freie Base 14 ausfiel. Die NaOAc-Zugabe wurde abgebrochen, bevor sich die überstehende rötliche Lösung braun färbte (pH 5-6). Eine Wiederholung des Umfällens aus verd. HCl mit NaOAc ergab ein sauberes Produkt. Weißes Pulver, Ausb. 55 %. Zers. ab 250 °C.

$C_{10}H_8Cl_2N_4$ (255,1) Ber. C 47,09 H 3,16 N 21,96
Gef. C 47,28 H 3,03 N 21,90

Ein gleicher Ansatz, bei dem ein durch Sn-Reduktion dargestelltes Aminoprodukt 17[47] verwendet wurde, führte nicht zur Abscheidung des Hydrochlorids von 14. Die Neutralisation der Reaktionslösung mit Na_2CO_3 ergab ein Gemisch brauner Produkte. Aus diesem wurde durch Lösen in sehr verd. HCl, Behandeln mit Aktivkohle und Neutralisation mit NaOAc eine kleine Menge blauvioletter Nadeln erhalten, die als 2.5-Diamino-p-benzochinon identifiziert wurden. Ausb. ca. 2 %. Schmp. 323-325 °C (Lit.[86]: 325-330 °C).

$C_6H_6N_2O_2$ (138,1) Ber. C 52,17 H 4,38 N 20,28
Gef. C 51,95 H 4,31 N 20,32

2.6-Bis-(chlormethyl)-1.7-dimethyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (15) :

14 mMol Chloressigsäurephenylester wurden mit 5 mMol 1.5-Diamino-2.4-bis-(methylamino)-benzol-tetrahydrochlorid (18)[28] in 20 ml DMAc unter N_2 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit verd. HCl aufgenommen, mit Aktivkohle geklärt und mit NaOAc-Lösung neutralisiert. Das ausgefallene Produkt wurde noch einmal in gleicher Weise umgefällt und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Fast farblose Nadeln, Ausb. 5 %. Zers. ab 220 °C.

$C_{12}H_{12}Cl_2N_4$ (283,2)

Ber. C 50,90 H 4,27 N 19,79 Cl 25,04
Gef. C 50,62 H 4,18 N 19,36 Cl 24,24

Massenspektrum: m/e (%): 286 (7), $C_{12}H_{12}{}^{37}Cl_2N_4{}^+$; 284 (38), $C_{12}H_{12}{}^{37}Cl^{35}ClN_4{}^+$; 282 (50), $C_{12}H_{12}{}^{35}Cl_2N_4{}^+ = M^+$; 249 (49), $C_{12}H_{12}{}^{37}ClN_4{}^+$; 247 (100), $C_{12}H_{12}{}^{35}ClN_4{}^+$; 212 (50), $C_{12}H_{12}N_4{}^+$; 197 (23), $C_{11}H_9N_4{}^+$; 141 (7), M^{2+}; 123,5 (11), $C_{12}H_{12}{}^{35}ClN_4{}^{2+}$; 106 (23), $C_{12}H_{12}N_4{}^{2+}$.

Wurde anstelle des Phenylesters freie Chloressigsäure eingesetzt, wobei statt DMAc 20 %iges HCl als Reaktionsmedium diente, ergaben sich nach Aufarbeitung Gemische brauner bis violetter Produkte, in denen 15 nicht nachgewiesen werden konnte.

Versuche zur Darstellung von 2.6-Bis-(chlormethyl)-1.7-diphenyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (16) :

1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzol (13)[31] und Chloressigsäure wurden jeweils im Molverhältnis 1 : 3 in 20 %igem HCl sowie in Polyphosphorsäure bei 100 °C unter N_2 zur Reaktion gebracht. Nach jeweils 5 Stdn. Reaktionsdauer wurden in beiden Fällen dunkle Lösungen erhalten, aus denen nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Na_2CO_3 bräunliche, in HCl lösliche Produktgemische anfielen, die sich nicht weiter reinigen ließen. Das gleiche Ergebnis lieferte die Umsetzung von 13 mit Chloressigsäurephenylester in DMAc analog der oben beschriebenen Darstellung von 15. In den jeweils erhaltenen braunen Substanzgemischen ließ sich massenspektrometrisch das gewünschte Produkt 16 nicht nachweisen.

1.4-Bis-(triphenylphosphonio-methyl)-benzol-bis-perjodat: 2 mMol des entsprechenden WITTIG-Dichlorids wurden in heißem Wasser gelöst und zu der Lösung von 5 mMol $NaJO_4$ gegeben. Die Fällung wurde nach Abkühlen abgesaugt und aus Aceton durch Aetherzugabe bis zur Trübung und Stehen im Kühlschrank umgefällt. Weißes Pulver, Ausb. 91 %. Schmp. 175-180 °C.

$C_{44}H_{38}J_2P_2O_8$ (1010,5) Ber. C 52,30 H 3,79
Gef. C 52,28 H 3,70

2-(Triphenylphosphonio-methyl)-benzimidazol-chlorid (2): Aequimolare Mengen 2-Chlormethyl-benzimidazol[41] und Triphenylphosphin wurden in DMAc gelöst und 3 Stdn. bei 80 °C gerührt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit Benzol aufgenommen, wobei 2 als Rückstand hinterblieb. Dieser wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst, mit Aether bis zur schwachen Trübung versetzt und 48 Stdn. im Kühlschrank zur Kristallisation belassen. Weiße Kristalle, Ausb. 91 %. Zers. 293 °C.

$C_{26}H_{22}ClN_2P$ (428,9) Ber. C 72,81 H 5,17 N 6,53 Cl 8,27
Gef. C 72,71 H 5,03 N 6,68 Cl 8,47

2.6-Bis(triphenylphosphonio-methyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']-diimidazol-dichlorid (4):
5,2 g 14 und 17,5 g Triphenylphosphin wurden im Gemisch von 90 ml DMAc und 20 ml Benzol bei 80 °C gerührt. Aus der anfänglich klaren Lösung begann sich 4 nach ca. 30 Min. abzuscheiden. Nach 3 Stdn. wurde abgesaugt, mit Essigester gewaschen, in Aceton/H_2O (1:1) gelöst, mit dem dreifachen Volumen Aceton verdünnt, Aether bis zur Trübung zugegeben und für 48 Stdn. bei 4 °C zur Kristallisation belassen. Weiße Kristalle, Ausb. 90 %. Zers. ab 285 °C.

$C_{46}H_{38}Cl_2N_4P_2$ (779,7) Ber. C 70,86 H 4,91 N 7,19 Cl 9,09
Gef. C 70,25 H 5,13 N 7,32 Cl 9,67

Das entsprechende Bis-perjodat wurde durch Lösen von 4 in Aceton/H_2O (1:1) und Zugabe von $NaJO_4$-Lösung gefällt. Nach mehrmaligem Umfällen aus Aceton mit Aether wurde ein Cl-freies, jedoch nicht analysenreines weißes Pulver erhalten, das sich bei Aufbewahrung an der Luft nach einiger Zeit verfärbte. Zers. bei 145-147 °C.

1.2.6.7-Tetramethyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (8): 11,3 g 20 wurden in 150 ml Acetanhydrid (Ac_2O) heiß gelöst. Nach Zugabe von 2 ml Triäthylamin wurde die Lösung mit 23 g Zn-Staub in kleinen Portionen unter Rühren versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurden noch 50 ml Eisessig zugesetzt, um Krustenbildung von Zn-Acetat zu vermeiden. Der Ac_2O-Ueberschuß wurde langsam mit 80 ml H_2O zersetzt. Nach sofortigem Abfiltrieren vom Zn-Schlamm wurde dieser mit 50 %iger Essigsäure ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden eingeengt, mit Wasser aufgenommen und in einen Ueberschuß an 10 %igem NH_3 eingetragen. Das ausgefallene Produkt 8 wurde mit verd. NH_3 und Wasser gewaschen. Es enthielt Kristallwasser, das beim Trocknen i. Vak. (110 °C, P_2O_5) abgegeben wurde. Die getrocknete Substanz erwies sich als ziemlich hygroskopisch und wurde zur Analyse bei 240 °C sublimiert. Weißes Pulver, Ausb. 51 %. Schmp. 283 °C, nach Subl. ab 200 °C (Lit.[27]: 263-264 °C).

$C_{12}H_{14}N_4$ (214,3) Ber. C 67,26 H 6,59 N 26,15
Gef. C 66,88 H 6,63 N 25,71

Massenspektrum: m/e (%): 215 (10), $(M+1)^+$; 214 (100), M^+; 213 (35), $(M-1)^+$; 199 (45), $(M-CH_3)^+$; 172 (11), $C_{10}H_{10}N_3^+$; 107 (15), M^{2+}; 105 (15), $C_7H_7N^+$; 99,5 (9), $(M-CH_3)^{2+}$.

2.6-Dimethyl-1.7-diphenyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (9): 0,1 Mol 21[31] wurden in 200 ml Ac_2O unter Zusatz von 10 ml Triäthylamin heiß gelöst und portionsweise unter Rühren mit insgesamt 50 g Zn-Staub versetzt. Das Gemisch schäumte bei jeder Zugabe stark auf. Es wurde noch 30 Min. heiß gerührt, langsam in Wasser eingegossen und 12 Stdn. stehen gelassen. Nach Abfiltrieren und Auskochen des Zn-Rückstands mit verd. Essigsäure wurden die vereinigten Filtrate eingeengt. Das breiige Produkt (Zn-Acetat) wurde in einen Ueberschuß an 10 %igem NH_3 eingerührt. Hierbei ging Zn-Acetat in Lösung, und 9 schied sich als schwach graues Pulver ab. Nach Umkristallisieren aus Alkohol/H_2O weiße Kristalle, Rohausb. 83 %. Schmp. 324-325 °C (Lit.[50]: 308 °C).

$C_{22}H_{18}N_4$ (338,4) Ber. C 78,08 H 5,36 N 16,56
Gef. C 78,10 H 5,38 N 16,67

Massenspektrum: m/e (%): 339 (25), $(M+1)^+$; 338 (100), M^+; 337 (33), $(M-1)^+$; 323 (4), $(M-CH_3)^+$; 256 (3), $C_{18}H_{12}N_2^+$; 169 (6), M^{2+}; 128 (8), $C_{18}H_{12}N_2^{2+}$.

Versuch zur Darstellung von 2.6-Dimethyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (7) durch reduktive Acetylierung von 19. 1.2.4.5-Tetra-(acetylamino)-benzol (24) :

Die Arbeitsweise verlief analog der Darstellung von 9 (S. 79), wobei anstelle von 21 0,1 Mol 19[47] eingesetzt wurden. Es fiel ein bräunliches Pulver an, das sich nur in sehr viel ca. 1 %igem HCl in der Hitze als einigermaßen löslich erwies. Aus einer solchen, mittels Aktivkohle entfärbten Lösung schied sich nach Neutralisation mit $NaHCO_3$ erst beim Erkalten ein weißes, feinkristallines Pulver ab, welches als 24 identifiziert wurde. Ausb. 14 %. Schmp. 330-333 °C (Zers.) (Lit.[38]: 330 °C).

$C_{14}H_{18}N_4O_4$ (306,3) Ber. C 54,89 H 5,92 N 18,29
Gef. C 54,85 H 5,83 N 18,24

Versuch zur Darstellung von 2.6-Bis-(dichlormethyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol. 2.5-Diamino-hydrochinon :

7,1 g 17 wurden mit 10 g 99 %iger Dichloressigsäure in 130 ml 15 %igem HCl 5 Stdn. unter N_2 erhitzt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag abschied. Aus dessen wäßriger, nach Zugabe von etwas $NaHSO_3$ und Behandlung mit Aktivkohle fast farbloser Lösung wurde mittels konz. HCl eine geringe Menge eines weißen, kristallinen Salzes gefällt, das sich als Dihydrochlorid des 2.5-Diaminohydrochinons erwies. Ausb. ca. 2 %. Zers. ab 250 °C.

$C_6H_8N_2O_2 \cdot 2\ HCl$ (213,1)
Ber. C 33,82 H 4,73 N 13,15 Cl 33,28
Gef. C 34,14 H 4,82 N 13,18 Cl 33,62

Massenspektrum: m/e: 140, $C_6H_8N_2O_2^+ = (M-2HCl)^+$.

Die wäßrige, neutrale Lösung des HCl-Salzes färbte sich beim Stehen an der Luft schnell rosa bis violett, wobei nach einiger Zeit die Abscheidung von violetten Kristallen des 2.5-Diamino-p-benzochinons beobachtet wurde (vgl. S. 76 und Lit.[86]).

Versuche zur Darstellung von Benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol-2.6-dicarboxaldehyd (10) durch SeO_2-Oxydation. 3,0 g 2.6-Bis-(hydroxymethyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol[47] wurden mit 3,0 g SeO_2 in 55 ml DMAc und 5 ml H_2O 90 Min. auf 140 °C erhitzt. Nach Abfiltrieren von gebildetem Se wurde die dunkle Lösung mit 100 ml Methanol verdünnt. Es schied sich eine kleine Menge eines feinkristallinen, dunklen Substanzgemisches ab, das noch etwas Se enthielt und mit den üblichen Methoden nicht weiter gereinigt werden konnte. Ein analoger Oxydationsversuch mit der Dimethylverbindung 7[38] führte zum gleichen Ergebnis. Im jeweils erhaltenen Produktgemisch war massenspektrometrisch kein 10 nachweisbar.

Thiophen-2.5-dicarboxaldehyd (31) durch SOMMELET-Reaktion : a) Urotropinsalz: Zur Lösung von 93 g Urotropin in 1500 ml $CHCl_3$ wurden 50 g rohes 2.5-Bis-(chlormethyl)-thiophen[56] in 200 ml $CHCl_3$ gegeben. Nach 24 Std. Stehen und Abziehen des Lsgm. wurde mit kaltem Alkohol aufgenommen, wobei das rohe Urotropinsalz zurückblieb. Dieses wurde aus der mit Aktivkohle geklärten wäßrigen Lösung durch langsame, portionsweise Zugabe von Aceton erneut gefällt. Die Zugabe wurde fortgeführt, bis weiterer Acetonzusatz keine neue Kristallisation mehr hervorrief. Es resultierten farblose Kristalle des reinen 2.5-Bis-(hexamethylentetraminio-methyl)-thiophen-dichlorids, das mit 2 H_2O kristallisierte. Reinausb. 41 %. Schmp. 205-207 °C (nach H_2O-Abgabe bei 115-120 °C).

$C_{18}H_{30}Cl_2N_8S \cdot 2\ H_2O$ (497,5)

Ber. C 43,46 H 6,89 N 22,52 S 6,45

Gef. C 43,45 H 6,82 N 22,64 S 6,10

b) Zersetzung des Urotropinsalzes zu 31: 30 g des Urotropinsalzes wurden mit 20 ml 40 %iger HCHO-Lösung und 250 ml H_2O 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei sich ein teeriges Produkt abschied. Nach Abdekantieren kristallisierte aus der wäßrigen Lösung beim Abkühlen 31 in unreiner Form. Aus dem teerigen Rückstand ließ sich durch Auskochen mit Wasser noch eine weitere kleine Menge an 31 gewinnen. Das Produkt wurde durch Sublimation i. Vak. gereinigt. Farblose Kristalle, Ausb. 30 %. Schmp. 115 °C (Lit.[55]: 115 °C).

1.2.3.5.6.7-Hexamethyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol-diium-bis-methylsulfat (57) :

10,7 g 8 wurden in 100 ml Methanol gelöst und mit 12 ml Dimethylsulfat 90 Min. am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde abgesaugt und mit Methanol und Aether gewaschen. Farblose Kristalle, Ausb. 49 %. Zers. ab 310 °C (Alkohol).

$C_{16}H_{26}N_4O_8S_2$ (466,5)

Ber. C 41,19 H 5,62 N 12,01 S 13,75
Gef. C 41,36 H 5,55 N 12,12 S 13,45

5.3. Modellverbindungen mit konjugierten π-Elektronensystemen

trans-2-Styryl-benzimidazol (37) :

a) durch WITTIG-Reaktion: Je 0,1 Mol 2 und 25 wurden in 300 ml abs. Methanol gelöst und mit 0,11 Mol festem $NaOCH_3$ versetzt. Es wurde 2 Stdn. unter N_2 und Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt und anschließend mit konz. HCl angesäuert, wobei sich das Hydrochlorid von 37 abschied. Aus der heißen wäßrigen Lösung des Salzes wurde mit verd. NH_3 die Base freigesetzt, die zunächst ölig anfiel und beim Abkühlen erstarrte. Das Produkt wurde durch 5 Stdn. Kochen in 100 ml abs. p-Xylol unter Zusatz von ca. 30 mg J_2 in die trans-Form übergeführt und nach Abziehen des Lsgm. aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Weiße Nadeln, Ausb. 35 %. Schmp. 202-204 °C (Lit.[58]: 201-202 °C).

b) durch Ringschlußreaktion nach MARVEL[29]: Je 0,1 Mol 34 und o-Phenylendiamin wurden in 100 ml DMAc 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit 10 %igem HCl aufgenommen. Aus dem isolierten Hydrochlorid wurde die freie Base wie unter a) gewonnen, wobei keine Umlagerungsreaktion vorgenommen wurde. Es resultierte ein Produkt, das nach Schmp. und Spektren mit dem nach a) erhaltenen identisch war. Ausb. 40 %.

$C_{15}H_{12}N_2$ (220,3) Ber. C 81,79 H 5,49 N 12,72
Gef. C 81,43 H 5,44 N 12,81

Massenspektrum: m/e (%): 220 (29), M^+; 219 (100), $(M-1)^+$; 218 (21), $(M-2)^+$; 190 (12), $C_{14}H_8N^+$; 110 (10), M^{2+}.

trans-2-(2-Thienyl-vinyl)-benzimidazol (38) :
10 mMol 2 wurden unter N_2 in 60 ml abs. Methanol gelöst. Es wurden nacheinander 11 mMol $NaOCH_3$ und 10 mMol 27 in jeweils 20 ml Methanol zugetropft und 1 Std. bei leichtem Erwärmen unter N_2 gerührt. Nach 12 Stdn. Stehen wurde mit konz. HCl versetzt, wobei das Hydrochlorid von 38 in gelben Nadeln anfiel. Durch Behandeln mit verd. NH_3 wurde die Base 38 freigesetzt, durch Kochen in Xylol mit J_2 in die trans-Form umgelagert und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle, Ausb. 44 %. Schmp. 247-249 °C (Lit.[59]: 242-243 °C).

$C_{13}H_{10}N_2S$ (226,3)
Ber. C 69,00 H 4,45 N 12,38 S 14,17
Gef. C 68,94 H 4,21 N 12,31 S 14,18

Massenspektrum: m/e (%): 228 (3), $(M+2)^+$; 227 (16), $(M+1)^+$; 226 (69), M^+; 225 (100), $(M-1)^+$; 193 (20), $(M-SH)^+$; 149 (23), $C_7H_5N_2S^+$; 117 (23), $C_7H_5N_2^+$; 113 (12), M^{2+}; 112,5 (26), $(M-1)^{2+}$; 97 (44), $C_5H_5S^+$.

trans-2-(3.4-Methylendioxy-styryl)-benzimidazol (39) :
Die Reaktion wurde, ausgehend von 2 und 28, in gleicher Weise wie bei der Darstellung von 38 (s. o.) durchgeführt. Es wurde mit Essigsäure neutralisiert, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und 12 Stdn. im Kühlschrank belassen. Das ausgefallene Produkt wurde gesammelt, und das Filtrat wurde erneut mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es konnte so noch eine zweite Fraktion isoliert werden. Die vereinigten Fraktionen wurden der trans-Umlagerung unterworfen und durch Umkristallisieren gereinigt. Weiße Nädelchen, Ausb. 38 %. Schmp. 232-233 °C (Alkohol/H_2O).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264,3) Ber. C 72,72 H 4,58 N 10,60
Gef. C 72,64 H 4,56 N 10,64

Massenspektrum: m/e (%): 265 (11), $(M+1)^+$; 264 (74), M^+; 263 (100), $(M-1)^+$; 206 (12), $C_{14}H_{10}N_2^+$; 205 (31), $C_{14}H_9N_2^+$; 131,5 (6), $(M-1)^{2+}$; 117 (15), $C_7H_5N_2^+$; 104 (12), $C_7H_6N^+$; 102,5 (9), $C_{14}H_9N_2^{2+}$.

trans-1.2-Bis-(2-benzimidazolyl)-äthen (40) :

a) WITTIG-Kondensation: Je 5 mMol 2 und 3[46] wurden in 60 ml abs. Methanol unter N_2 2 Stdn. erwärmt. Nach 12 Stdn. Stehen wurde mit 20 ml H_2O versetzt und mit verd. HCl angesäuert. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde mit verd. HCl ausgekocht und anschließend mit verd. NH_3 behandelt, wobei die freie Base anfiel, die nach trans-Umlagerung mehrmals aus Eisessig mit verd. NH_3 umgefällt wurde. Schwach gelbliches Pulver, Ausb. 72 %. Kein Schmp. bis 335 °C.

b) Perjodat-Methode: 10 mMol 2 wurden in 50 %igem Alkohol heiß gelöst und zur Lösung von 12 mMol $NaJO_4$ in Wasser gegeben. Die gelbliche, zunächst ölige Fällung wurde nach 12 Stdn. Stehen im Kühlschrank kristallin. Das entstandene Perjodat war nach Umfällen aus Aceton mit Aether chloridfrei. Weiße Kristalle, Ausb. ca. 60 %.

Das 2-analoge Perjodat wurde unter N_2 mit 7 mMol $NaOCH_3$ in 70 ml abs. Methanol 2 Stdn. erhitzt. Nach Verdünnen mit 20 ml H_2O wurde mit HCl das Hydrochlorid von 40 gefällt und wie unter a) auf die freie trans-Verbindung aufgearbeitet. Das Produkt war nach Spektren- und DC-Vergleich mit dem von a) identisch. Ausb. 28 % (bezogen auf 2).

$C_{16}H_{12}N_4$ (260,3) Ber. C 73,83 H 4,65 N 21,52
Gef. C 74,23 H 4,65 N 21,61

Massenspektrum: m/e (%): 261 (10), $(M+1)^+$; 260 (44), M^+; 259 (47), $(M-1)^+$; 143 (23), $C_9H_7N_2^+$; 131 (28), $C_8H_7N_2^+$; 130 (32), M^{2+}; 118 (32), $C_7H_6N_2^+$; 91 (52), $C_6H_5N^+$; 64 (100), $C_5H_4^+$.

trans-2-(4-Formyl-styryl)-benzimidazol (41) :

50 mMol 2 wurden mit 50 mMol $NaOCH_3$ in 450 ml abs. Methanol zum Ylid umgesetzt. Die Lösung wurde sofort unter N_2 zu 0,2 Mol 29 in 200 ml DMF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. unter N_2 bei leichtem Erwärmen gerührt, mit Essigsäure neutralisiert und weitgehend eingeengt. Der Rückstand wurde mit heißem, verd. HCl behandelt. Aus der salzsauren Lösung kristallisierte beim Abkühlen das Hydrochlorid von 41 in gelben Nädelchen. Hieraus wurde durch Behandlung mit

$NaHCO_3$-Lösung 41 erhalten, das nach trans-Umlagerung mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbliche Nadeln, Ausb. 15 %. Schmp. 220-222 °C.

$C_{16}H_{12}N_2O$ (248,3) Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28
Gef. C 77,59 H 4,77 N 11,56

Massenspektrum: m/e (%): 249 (35), $(M+1)^+$; 248 (100), M^+; 220 (2), $(M-CO)^+$; 219 (12), $(M-CHO)^+$; 218 (14), $(M-CH_2O)^+$; 109,5 (7), $(M-CHO)^{2+}$; 109 (8), $(M-CH_2O)^{2+}$.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von 41:
Eine Probe von 41 wurde mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von Eisessig umgesetzt. Rote Nädelchen. Zers. bei 322-325 °C (Alkohol/DMF).

$C_{22}H_{16}N_6O_4$ (428,4) Ber. C 61,68 H 3,76 N 19,62
Gef. C 61,32 H 3,83 N 19,31

all-trans-1.4-Bis-(2-benzimidazolyl)-1.3-butadien (42) : 11 mMol 2 wurden in 40 ml abs. Methanol unter N_2 mit 12 mMol $NaOCH_3$ versetzt. Zur entstandenen Ylid-Lösung wurden 0,35 g trimeres Glyoxal als Dihydrat (≙ 5 mMol 33) gegeben und bei leichtem Erwärmen 3 Stdn. unter N_2 gerührt. Es wurde mit Essigsäure neutralisiert, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und 24 Stdn. im Kühlschrank belassen, wobei das anfänglich abgeschiedene Oel erstarrte. Das Produkt wurde mit 40 %igem Alkohol gewaschen und der trans-Umlagerung mittels J_2 in Xylol unterworfen. Gelbes Pulver, das sich bei längerer Aufbewahrung am Licht bräunlich verfärbte, Ausb. 55 %. Kein Schmp. bis 320 °C.

$C_{18}H_{14}N_4$ (286,3) Ber. C 75,50 H 4,93 N 19,57
Gef. C 74,88 H 5,11 N 19,36

Massenspektrum: m/e: 287, $(M+1)^+$; 286, M^+; 285, $(M-1)^+$; 284, $(M-2)^+$; 283, $(M-3)^+$; 170, $C_{11}H_{10}N_2^+$; 169, $C_{11}H_9N_2^+$; 168, $C_{11}H_8N_2^+$; 143, M^{2+}; 142,5, $(M-1)^{2+}$; 118, $C_7H_6N_2^+$.

all-trans-1.4-Bis-(2-benzimidazolyl-vinyl)-benzol (43):
a) durch Ringschlußreaktion: 8 mMol 35 (erhalten aus p-Phenylendiacrolein[87] und $NaHSO_3$) wurden mit 18 mMol o-Phenylendiamin 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Lsgm. verbleibende Rückstand wurde durch Waschen mit H_2O von

anorganischen Salzen befreit und aus DMAc durch Eingießen in Methanol umgefällt. Zur Reinigung wurde in wenig Eisessig heiß gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte in gelben Nadeln ein Essigsäure-Addukt von 43, aus dem die freie Verbindung durch 24 Stdn. Erhitzen auf 140 °C i. Vak. über festem KOH erhalten wurde. Gelbe Nädelchen, Ausb. 80 %. Kein Schmp. bis 335 °C.

b) WITTIG-Kondensation: 10 mMol 2 und 5 mMol 29 wurden mit 11 mMol $NaOCH_3$ in 100 ml abs. Methanol unter N_2 1 Std. erwärmt. Nach Neutralisation mit einigen Tropfen verd. HCl wurde das ausgefallene Produkt mit Methanol gewaschen und zur Umlagerung in abs. p-Xylol mit einigen mg J_2 8 Stdn. gekocht. Anschließend wurde wie bei a) über das Essigsäure-Addukt gereinigt. Das erhaltene 43 war nach Spektren- und DC-Vergleich identisch mit dem nach a) dargestellten Produkt. Ausb. 42 %.

$C_{24}H_{18}N_4$ (362,4) Ber. C 79,54 H 5,01 N 15,45
Gef. C 79,76 H 5,35 N 15,42

Massenspektrum: m/e (%): 363 (13), $(M+1)^+$; 362 (62), M^+; 361 (100), $(M-1)^+$; 347 (3), $(M-CH_3)^+$; 243 (26), $C_{17}H_{11}N_2^+$; 181 (7), M^{2+}; 180,5 (24), $(M-1)^+$.

all-trans-1.4-Bis-(2-benzimidazolyl-1.3-butadien-1.4-ylen)-benzol (44) :

Die Reaktion von 2 mit $NaOCH_3$ und 32[87] wurde in gleicher Weise wie für die Darstellung von 43, Methode b) (s. o.), durchgeführt. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde eingeengt und mit Wasser aufgenommen. Aus dem verbleibenden Rückstand wurde Triphenylphosphinoxid durch Benzol ausgewaschen. Das verbleibende Produkt wurde der trans-Umlagerung unterzogen und analog 43 über ein Essigsäure-Addukt gereinigt. Gelbes Pulver, Ausb. 77 %. Kein Schmp. bis 330 °C.

$C_{28}H_{22}N_4$ (414,5) Ber. C 81,13 H 5,35 N 13,52
Gef. C 80,72 H 5,38 N 13,27

Massenspektrum: m/e (%): 415 (5), $(M+1)^+$; 414 (11), M^+; 413 (2), $(M-1)^+$; 246 (28), $C_{17}H_{14}N_2^+$; 245 (6), $C_{17}H_{13}N_2^+$; 207 (3), M^{2+}; 170 (34), $C_{11}H_{10}N_2^+$; 169 (100), $C_{11}H_9N_2^+$; 168 (20), $C_{11}H_8N_2^+$; 132 (9), $C_8H_8N_2^+$; 118 (13), $C_7H_6N_2^+$.

all-trans-2.5-Bis-(2-benzimidazolyl-vinyl)-thiophen (45):
a) WITTIG-Kondensation: 15 mMol 2 in 50 ml abs. Methanol wurden unter N_2 durch Zugabe von 17 mMol $NaOCH_3$ in das Ylid übergeführt. Nach Zugabe von 7,5 mMol 31 in 15 ml DMAc wurde 90 Min. auf 50 °C erwärmt und anschließend mit einigen Tropfen verd. HCl neutralisiert. Der nach Abziehen des Lsgm. verbleibende Rückstand wurde nacheinander mit Benzol und H_2O ausgekocht, in üblicher Weise in die trans-Form umgelagert, in wenig DMF gelöst, mit dem ca. 20fachen Volumen Benzol versetzt und 48 Std. bei 4 °C zur Kristallisation belassen. Gelbe Nadeln, Ausb. 61 %. Zers. ab 335 °C.
b) KNOEVENAGEL-Kondensation: 2 mMol 31 wurden mit 4 mMol 1 in 50 ml Acetanhydrid 3 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung überschüssigen Anhydrids mit Aethanol, Abziehen des Lsgm. und Auskochen des Rückstands mit verd. NH_3 wurde wie bei a) aufgearbeitet, ohne jedoch eine trans-Umlagerung vorzunehmen. Es resultierte ein mit dem nach a) dargestellten Produkt identisches 45 (Spektren- und DC-Vergleich) in 72 %iger Ausb.

$C_{22}H_{16}N_4S$ (368,5) Ber. C 71,71 H 4,38 N 15,21 S 8,70
Gef. C 71,46 H 4,51 N 15,11 S 9,00

Massenspektrum: m/e (%): 370 (9), $(M+2)^+$; 369 (34), $(M+1)^+$; 368 (100), M^+; 367 (100), $(M-1)^+$; 335 (19), $(M-SH)^+$; 334 (11), $(M-H_2S)^+$; 225 (24), $C_{13}H_9N_2S^+$; 184 (25), M^{2+}; 183,5 (7), $(M-1)^{2+}$; 167 (12), $(M-H_2S)^{2+}$.

all-trans-1.4-Bis-(2-benzimidazolyl-vinyl)-2.5-dimethoxy-benzol (46):
Die aus 10,5 mMol 2 und 12 mMol $NaOCH_3$ in 40 ml abs. Methanol erhaltene Ylid-Lösung wurde unter N_2 mit 5 mMol 30 in 10 ml DMAc versetzt und 1 Std. bei 50 °C gerührt. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde wie bei der Darstellung von 45, Methode a), aufgearbeitet, wobei abschließend aus wenig DMF umkristallisiert wurde. Gelbes Pulver, Ausb. 76 %. Zers. langsam ab 310 °C (DMF).

$C_{26}H_{22}N_4O_2$ (422,5) Ber. C 73,92 H 5,25 N 13,26
Gef. C 73,43 H 5,21 N 12,90

Massenspektrum: m/e (%): 422 (8), M^+; 392 (29), $(M-2\,CH_3)^+$; 391 (100), $(M-OCH_3)^+$; 360 (54), $(M-2\,OCH_3)^+$; 359 (56), $C_{24}H_{15}N_4^+$; 180 (68), $(M-2\,OCH_3)^{2+}$; 179,5 (21), $C_{24}H_{15}N_4^{2+}$; 169 (24), $C_{11}H_9N_2^+$; 119 (39), $C_7H_7N_2^+$; 118 (21), $C_7H_6N_2^+$.

all-trans-2.6-Distyryl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (47): a) WITTIG-Kondensation: 2 mMol 4 wurden in 50 ml abs. Methanol suspendiert und unter N_2 mit 4,5 mMol $NaOCH_3$ versetzt. Zur entstandenen grünlichvioletten Lösung des Diylids wurden 5 mMol 25 gegeben, 2 Std. unter N_2 auf 50 °C erhitzt, mit verd. HCl auf pH 5 gebracht und mit 20 ml H_2O versetzt. Das ausgefallene gelbe Rohprodukt wurde durch 5 Stdn. Kochen mit J_2 in Xylol in die trans-Form übergeführt. Durch Lösen in wenig heißer Essigsäure wurde nach Abkühlung ein kristallines Essigsäure-Addukt gewonnen, das durch 24 Stdn. Erhitzen i. Vak. auf 140 °C über KOH von der Essigsäure befreit wurde. Gelbe Nädelchen, Ausb. 76 %. Kein Schmp. bis 335 °C.
b) Ringschluß-Kondensation: 11 mMol 17 wurden mit 25 mMol 34 in 50 ml DMAc unter Zusatz von 4 g Na-Acetat zum Abfangen des HCl aus 17 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit Wasser aufgenommen. Als Rückstand verblieb 47, das wie unter a) über das Essigsäure-Addukt gereinigt wurde. Nach Spektren- und DC-Vergleich mit dem von Methode a) identisches Produkt, Ausb. 41 %.

$C_{24}H_{18}N_4$ (362,4) Ber. C 79,54 H 5,01 N 15,45
Gef. C 79,68 H 4,93 N 15,31

Massenspektrum: m/e (%): 363 (16), $(M+1)^+$; 362 (81), M^+; 361 (100), $(M-1)^+$; 360 (6), $(M-2)^+$; 359 (19), $(M-3)^+$; 346 (5), $C_{23}H_{14}N_4^+$; 181 (2), M^{2+}; 180,5 (5), $(M-1)^{2+}$; 180 (18), $(M-2)^{2+}$.

all-trans-2.6-Bis-(3.4-methylendioxy-styryl)-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazol (48) :

Ausgehend von der Ylid-Lösung aus 1 mMol 4 und 2,2 mMol $NaOCH_3$ in 35 ml Methanol wurde nach Zugabe von 2,5 mMol 28 in analoger Weise wie bei 47, Methode a) (s. o.), aufgearbeitet. Es resultierte ein gelbes Pulver, Ausb. 27 %. Kein Schmp. bis 330 °C.

$C_{26}H_{18}N_4O_4$ (450,5) Ber. C 69,33 H 4,03 N 12,44
Gef. C 70,23 H 4,02 N 12,41

Massenspektrum: m/e: 451, $(M+1)^+$; 450, M^+; 449, $(M-1)^+$; 318, $C_{18}H_{14}N_4O_2^+$; 317, $C_{18}H_{13}N_4O_2^+$; 225, M^{2+}; 224,5, $(M-1)^{2+}$; 186, $C_{10}H_{10}N_4^+$; 185, $C_{10}H_9N_4^+$; 158, $C_9H_8N_3^+$.

all-trans-2.6-Bis-(2-thienyl-vinyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']-diimidazol (49) :

a) WITTIG-Kondensation: Es wurde in analoger Weise wie bei der Darstellung von 47, Methode a) (vgl. S. 88), gearbeitet, wobei als Aldehydkomponente 27 eingesetzt wurde. Bei der Aufarbeitung über das Essigsäure-Addukt mußte in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet werden, da dieses eine bessere Löslichkeit als im Falle von 47 aufwies. Gelbe Kristalle, Ausb. 45 %. Kein Schmp. bis 335 °C.

b) Ringschluß-Kondensation: 10 mMol 36 wurden mit 5 mMol 17 und 2 g Na-Acetat in 30 ml DMAc unter N_2 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm., wobei leichter H_2S-Geruch auftrat, wurde mit 100 ml H_2O aufgenommen. Das ausgefallene braune Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wurde über das Essigsäure-Addukt gereinigt. Ausb. 20 %.

c) KNOEVENAGEL-Kondensation: 25 mMol 7 wurden mit 55 mMol 27 und 12 g Benzoesäureanhydrid vermischt, aufgeschmolzen und bei 150 °C 8 Stdn. unter N_2 gerührt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Alkohol/H_2O (1:1) aufgenommen, mit $NaHCO_3$-Lösung schwach alkalisch gemacht und aufgekocht. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig DMF gelöst, die Lösung mit viel Methanol verdünnt und im Kühlschrank zur Kristallisation belassen. Ausb. 51 %.

Die nach a), b) und c) erhaltenen Produkte 49 waren nach Spektren- und DC-Vergleich identisch.

$C_{20}H_{14}N_4S_2$ (374,5)
Ber. C 64,15 H 3,77 N 14,96 S 17,12
Gef. C 63,75 H 3,75 N 14,97 S 17,48

Massenspektrum: m/e: 376, $(M+2)^+$; 375, $(M+1)^+$; 374, M^+; 373, $(M-1)^+$; 372, $(M-2)^+$; 341, $(M-SH)^+$; 340, $(M-H_2S)^+$; 187, M^{2+}; 186,5, $(M-1)^{2+}$; 170, $(M-H_2S)^{2+}$; 97, $C_5H_5S^+$.

all-trans-2.6-Bis-(4-phenyl-1.3-butadienyl)-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazol (50) :

Es wurde in analoger Weise wie bei 47, Methode a) (vgl. S. 88), gearbeitet. Als Aldehydkomponente wurde hier 26 eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog über ein Essigsäure-Addukt. Gelbe Nädelchen, Ausb. 35 %. Kein Schmp. bis 340 °C, ab ca. 310 °C langsame Verfärbung nach braun.

$C_{28}H_{22}N_4$ (414,5) Ber. C 81,13 H 5,35 N 13,52
Gef. C 81,01 H 5,60 N 13,57

Massenspektrum: m/e (%): 415 (21), $(M+1)^+$; 414 (66), M^+; 413 (22), $(M-1)^+$; 338 (66), $C_{22}H_{18}N_4^+$; 337 (100), $C_{22}H_{17}N_4^+$; 336 (12), $C_{22}H_{16}N_4^+$; 335 (43), $C_{22}H_{15}N_4^+$; 246 (29), $C_{16}H_{10}N_3^+$; 207 (10), M^{2+}; 168,5 (20), $C_{22}H_{17}N_4^{2+}$; 168 (57), $C_{22}H_{16}N_4^{2+}$.

all-trans-1.7-Dimethyl-2.6-distyryl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (51) :

6,5 mMol 18, 14 mMol 34 und 2,5 g Na-Acetat wurden unter N_2 in 40 ml DMAc 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit Wasser aufgenommen. Der verbleibende Rückstand wurde mehrmals aus DMF umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Ausb. 72 %. Kein Schmp. bis 340 °C.

$C_{26}H_{22}N_4$ (390,5) Ber. C 79,97 H 5,68 N 14,35
Gef. C 79,88 H 5,63 N 14,40

Massenspektrum: m/e (%): 391 (18), $(M+1)^+$; 390 (68), M^+; 389 (100), $(M-1)^+$; 388 (1), $(M-2)^+$; 375 (5), $(M-CH_3)^+$; 374 (9), $C_{25}H_{18}N_4^+$; 373 (27), $C_{25}H_{17}N_4^+$; 358 (10), $C_{24}H_{14}N_4^+$; 195 (19), M^{2+}; 194,5 (11), $(M-1)^{2+}$; 194 (39), $(M-2)^{2+}$.

all-trans-1.7-Diphenyl-2.6-distyryl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (52) :

Die Mischung von 10 mMol 9, 22 mMol 25 und 12 g Benzoesäureanhydrid wurde aufgeschmolzen und 4 Std. auf 160 °C erhitzt. Nach Aufnehmen der Schmelze mit 100 ml Alkohol hinterblieb 52 als gelbes Pulver. Aus der alkoholischen Lösung konnte nach Einengen, Abtreiben des gebildeten Benzoesäureäthylesters mit Wasserdampf und Aufnehmen mit 30 %igem Aethanol noch eine zweite, etwas unreinere Fraktion als Rückstand erhalten werden. Die vereinigten Fraktionen wurden über ein Essigsäure-Addukt gereinigt, aus dem die Essigsäure i. Vak.

bei 140 °C über festem KOH ausgetrieben wurde. Gelbe Nädelchen, Ausb. 64 %. Schmp. 325-327 °C (Essigsäure).

$C_{36}H_{26}N_4$ (514,6) Ber. C 84,02 H 5,09 N 10,89
Gef. C 84,03 H 5,09 N 10,79

Massenspektrum: m/e (%): 514 (70), M^+; 513 (100), $(M-1)^+$; 512 (4), $(M-2)^+$; 435 (26), $C_{30}H_{19}N_4^+$; 358 (9), $C_{24}H_{14}N_4^+$; 257 (23), M^{2+}; 256,5 (26), $(M-1)^{2+}$; 256 (71), $(M-2)^{2+}$; 217,5 (25), $C_{30}H_{19}N_4^{2+}$.

Versuche zur Darstellung von 1.7-Dimethyl-2.6-bis-(2-thienyl-vinyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (53) :

a) Ringschlußkondensation: 11 mMol 36, 5 mMol 18 und 2 g Na-Acetat wurden unter N_2 in 30 ml DMAc 30 Min. erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit Alkohol aufgenommen. Aus der grünlich fluoreszierenden alkoholischen Lösung schied sich nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank und etwas H_2O-Zugabe ein gelblichbraunes, uneinheitliches Produkt ab, das in kleiner Menge anfiel und in polaren organischen Lsgm. gut löslich war. Aus derartigen Lösungen ergab sich auch nach Behandlung mit Aktivkohle kein Reinigungseffekt. Rohausb. ca. 3 %.

b) KNOEVENAGEL-Kondensation: 10 mMol 8, 22 mMol 27 und 12 g Benzoesäureanhydrid wurden aufgeschmolzen und unter N_2 3 Stdn. auf 160 °C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Na_2CO_3-Lösung ausgekocht. Es verblieb ein gelbbrauner Rückstand mit ähnlichen Lösungseigenschaften wie das nach a) erhaltene Produkt. Ausb. 74 %.

Beim Versuch der chromatographischen Reinigung der nach a) oder b) erhaltenen Rohprodukte wurden an Kieselgel mit Benzol/Methanol (5:1) als Laufmittel mehrere Zonen erhalten. Die isolierte Hauptfraktion zeigte im Dünnschichtchromatogramm noch weitere Aufspaltungen. Als Hauptbestandteil fiel hier eine gelbe, stark fluoreszierende Zone auf, die vermutlich 53 darstellte, das jedoch nicht als reine Substanz erhalten wurde.

Versuch zur Darstellung von 2.6-Bis-(2-benzimidazolyl-vinyl)-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (54) :
2 mMol 4 wurden mit 4,2 mMol $NaOCH_3$ in 50 ml Methanol zum Diylid umgesetzt. Es wurden 4,5 mMol 3 in 30 ml DMAc zugegeben und unter N_2 3 Std. bei 50 °C gerührt. Nach Neutralisation mit verd. HCl wurde das Lsgm. abgezogen und anschließend mit 50 %igem Alkohol aufgenommen. Dabei verblieb eine kleine Menge eines inhomogenen gelben Rückstands, der in Alkohol löslich war und sich aus verd. HCl mit NH_3 ohne Reinigungseffekt umfällen ließ. Neutrale alkoholische Lösungen des Produkts zeigten keine Fluoreszenz, auch ließ sich kein kristallines Essigsäure-Addukt isolieren.

1.3-Dimethyl-2-styryl-benzimidazolium-2'-phenolat (55) :
Das Produkt wurde nach EFROS[65] aus 56 und Salicylaldehyd dargestellt. Hellrote Nadeln vom Schmp. 158-160 °C (Zers.) nach Kristallwasserverlust bei 110 °C und Sintern ab 120 °C (Lit.[65]: 144-147 °C). In Abweichung zu Lit.[65] wurde bei der Elementaranalyse ein Kristallwassergehalt von 2 H_2O festgestellt.

$C_{17}H_{16}N_2O \cdot 2\,H_2O$ (282,3) Ber. C 67,99 H 6,67 N 9,34
Gef. C 67,62 H 6,58 N 9,16

1.3.5.7-Tetramethyl-2.6-distyryl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol-diium-2'.2"-bis-phenolat (59) :
5 mMol 57 wurden im Gemisch von 50 ml Alkohol, 10 ml DMF und 10 ml H_2O gelöst, mit 2 ml Piperidin und 12 mMol Salicylaldehyd versetzt und unter N_2 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Hierbei bildete sich ein dunkelvioletter Niederschlag. Nach 24 Std. Stehen wurde abgesaugt, in viel sehr verd. heißem HCl unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und filtriert. Im Filtrat wurde durch Versetzen mit konz. HCl ein gelbes Chlorid gefällt (vgl. S. 93), aus dem 59 in freier Form durch Behandlung mit verd. NH_3, Abzentrifugieren des gebildeten, sehr feinkristallinen Produkts und Waschen mit Wasser und Aceton isoliert wurde. Nach scharfem Trocknen über P_2O_5 bei 110 °C grünliches Pulver, Ausb. 90 %. Zers. bei 304-307 °C.

Das Produkt wurde durch Spuren von Feuchtigkeit bei kurzem Stehen an der Luft bräunlichviolett gefärbt (H_2O-Aufnahme).

$C_{28}H_{26}N_4O_2$ (450,5) Ber. C 74,65 H 5,78 N 12,43
Gef. C 71,59 H 5,70 N 12,09

Massenspektrum: m/e (%): 451 (6), $(M+1)^+$; 450 (17), M^+; 449 (4), $(M-1)^+$; 419 (69), $C_{27}H_{23}N_4O^+$; 332 (27), $C_{20}H_{20}N_4O^+$; 317 (13), $C_{19}H_{17}N_4O^+$; 301 (100), $C_{19}H_{17}N_4^+$; 286 (33), $C_{18}H_{14}N_4^+$; 214 (32), $C_{12}H_{14}N_4^+$; 213 (24), $C_{12}H_{13}N_4^+$.

1.3.5.7-Tetramethyl-2.6-bis-(2-hydroxy-styryl)-benzo-[1.2-d;4.5-d']diimidazol-diium-dichlorid :

Aus 59 durch Behandeln mit HCl. Gelbes Pulver, kristallisiert mit 2 H_2O. Nach Trocknen über P_2O_5 Zers. ab 310 °C.

$C_{28}H_{28}Cl_2N_4O_2 \cdot 2\ H_2O$ (559,6)
Ber. C 60,13 H 5,73 N 10,01 Cl 12,70
Gef. C 59,52 H 5,55 N 10,02 Cl 12,60

Versuch zur Darstellung von 2.5-Bis-[(1.3-dimethyl-benzimidazolium-2)-vinyl]-hydrochinon-dianion (60) :

10 mMol 56 und 5 mMol 58[88] wurden in 100 ml Alkohol mit 3 ml Piperidin 2 Stdn. unter N_2 am Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen. Bei Behandlung mit HCl konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Analysenwerte und Spektren wiesen nicht auf das Vorliegen von 60 im uneinheitlichen Produktgemisch hin.

1.1'.3.3'-Tetramethyl-2.2'-(p-phenylen-divinylen)-bis-benzimidazol-diium-bis-perchlorat (61) :

8,5 mMol 56 und 4 mMol 29 wurden mit 2 ml Piperidin in 100 ml Alkohol 1 Std. unter N_2 am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lsgm. wurde mit verd. HCl aufgenommen und durch Zusatz von $HClO_4$ das Perchlorat gefällt, das aus Alkohol/H_2O (1:1) mit einigen Tropfen Perchlorsäure umkristallisiert wurde. Weißes Pulver, kristallwasserhaltig, Ausb 44 %. Zers. bei 244-246 °C.

$C_{28}H_{28}Cl_2N_4O_8 \cdot 2\ H_2O$ (655,5)
Ber. C 51,31 H 4,92 N 8,55
Gef. C 51,60 H 4,71 N 8,44

1.1'.3.3'-Tetramethyl-2.2'-(2.5-dimethoxy-p-phenylen-divinylen)-bis-benzimidazol-diium-bis-perchlorat (62) : Darstellung analog 61 (vgl. S. 93) aus 8,5 mMol 56 und 4 mMol 30. Gelbliche Prismen, Ausb. 58 %. Nach Kristallwasserabgabe Zers. ab 245 °C.

$C_{30}H_{32}Cl_2N_4O_{10} \cdot 2\ H_2O$ (715,5)

Ber. C 50,36 H 4,38 N 7,83

Gef. C 50,77 H 4,51 N 7,96

Versuch zur Darstellung eines höherkondensierten Oligomeren durch KNOEVENAGEL-Kondensation von 7 und 41 : 10 mMol 41 wurden mit 5 mMol 7 in 30 g Benzoesäureanhydrid aufgeschmolzen und 8 Stdn. auf 130 °C unter N_2 erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit warmem Aceton behandelt, wobei ein orangeroter Rückstand verblieb, der mit Na_2CO_3-Lösung ausgekocht wurde. Das Produkt wurde in heißer Essigsäure gelöst, wobei beim Abkühlen in kleiner Menge ein Essigsäure-Addukt kristallisierte, aus dem die Essigsäure durch Erhitzen auf 140 °C i. Vak. über festem KOH entfernt werden konnte. Die verbleibende Substanz war nicht ganz einheitlich sowie schwerlöslich in den meisten organischen Lsgm. Aus der Lösung in Eisessig bildete sich bei H_2O-Zusatz eine rote Gallerte, die nicht kristallisierte. Im Massenspektrum zeigte sich als größtes Masseteilchen ein Ion bei 416 m/e, das als M^+-Signal von 2-Methyl-6-[4-(2-benzimidazolyl-vinyl)-styryl]-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (64) der Summenformel $C_{26}H_{20}N_6$ (416,4) interpretiert wurde. Für die eigentlich erwartete Verbindung 2.6-Bis-[4-(2-benzimidazolyl-vinyl)-styryl]-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazol (63) fand sich im Massenspektrum kein Hinweis. Die Elementaranalyse stimmte nicht mit den für 64 berechneten Werten überein, sodaß auf das Vorliegen dieses Produkts in stark verunreinigter Form geschlossen werden mußte.

64: $C_{26}H_{20}N_6$ (416,4) Ber. C 75,01 H 4,80 N 20,19

Gef. C 65,80 H 5,42 N 15,18

5.4. Polykondensate

Versuch zur Darstellung von Poly(p-phenylen-vinylen) nach dem WITTIG-Perjodat-Verfahren:
1,5 mMol 1.4-Bis-(triphenylphosphonio-methyl)-benzol-bis-perjodat (vgl. S. 78) wurden im Gemisch von 50 ml abs. Methanol und 20 ml DMAc gelöst und nach Zugabe von 3,5 mMol $NaOCH_3$ 3 Stdn. unter N_2 bei 50 °C gerührt. Das ausgefallene gelbe Produkt wurde mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von Nebenprodukten und niedrig kondensierten Anteilen mit 20 ml DMF 30 Min. auf 60 °C erwärmt. Es verblieb in ca. 20 %iger Ausb. ein gelber Rückstand, in dessen IR-Spektrum noch eine deutliche Carbonyl-Absorption zu erkennen war. Die Werte der Elementaranalyse wichen stark von den berechneten C- und H-Gehalten ab.

$(C_8H_6)_n$ $(102,1)_n$ Ber. C 94,08 H 5,92
Gef. C 68,60 H 5,08

Poly[alt-(p-phenylen-vinylen)-(2.6-benzo[1.2-d;4.5-d']di-imidazolylen-vinylen)] (PK 1) durch WITTIG-Kondensation: Je 2,00 mMol 4 und 29 wurden in 100 ml DMAc suspendiert und unter N_2 mit 2,2 mMol $NaOCH_3$ in 50 ml abs. Methanol versetzt. Es wurde 3 Stdn. bei 50 °C unter N_2 gerührt und mit Essigsäure neutralisiert. Das ausgefallene Produkt wurde mit $NaHCO_3$-Lösung ausgekocht und zur Entfernung niedermolekularer Anteile 24 Stdn. mit DMF extrahiert. Bräunlichrotes Pulver, in dessen IR-Spektrum noch deutliche Carbonyl-Absorption auftrat, Ausb. 71 %.

$(C_{18}H_{12}N_4)_n$ $(284,3)_n$ Ber. C 76,04 H 4,25 N 19,71
Gef. C 69,99 H 4,27 N 17,59

In einem weiteren Ansatz wurde in ähnlicher Weise gearbeitet, wobei anstelle von DMAc 130 ml Methanol als Lsgm. verwendet wurden. Nach Ansäuern mit konz. HCl wurde abgesaugt, mit H_2O und Methanol gewaschen und getrocknet. Behandlungen mit $NaHCO_3$ und DMF wurden nicht vorgenommen. Es resultierte ein Hydrochlorid, dessen Elementaranalyse auf ein Salz von PK 1 mit 2 HCl pro Struktureinheit hinwies. Rötliches Pulver, Ausb. 84 %.

$(C_{18}H_{12}N_4 \cdot 2\ HCl)_n$ $(357,2)_n$

Ber. C 60,52 H 3,95 N 15,68 Cl 19,85
Gef. C 60,16 H 4,49 N 15,48 Cl 19,62

Polykondensate PK 1 - PK 9 durch KNOEVENAGEL-Kondensationen in Benzoesäureanhydrid :

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ein Bombenrohr von 10 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser wurde ca. 1 cm unter der Oeffnung zu einer breiten Kapillare von 1 - 2 mm Durchmesser ausgezogen. Durch den so entstandenen Trichter wurden ca. 2 g Benzoesäureanhydrid (vorher durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther gereinigt) in geschmolzenem Zustand eingefüllt. Danach wurde das Gemisch von je 2,00 mMol Dialdehyd (29, 30 oder 31) und Dimethylverbindung (7, 8 oder 9) eingegeben und mit weiterem flüssigen Benzoesäureanhydrid in den unteren Teil des Rohrs gespült. Insgesamt wurde soviel Anhydrid zugegeben, daß das Rohr bis auf etwa 1 cm unterhalb der Verjüngungsstelle gefüllt war (ca. 20 g). Durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 100 °C wurde unter Umrühren mit einem Stahldraht durch die Trichteröffnung eine homogene klare Schmelze hergestellt. Hierbei wurde in einigen Fällen bereits eine Gelbfärbung durch die beginnende Reaktion beobachtet. Nach Entfernen des Drahts wurde das Rohr an der verjüngten Stelle abgeschmolzen und in einer Stahlhülse im Bombenofen 70 Stdn. auf 160 - 170 °C erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach Erkalten in 250 ml Aceton aufgenommen. Der verbleibende Rückstand wurde mit 200 ml 5 %iger $NaHCO_3$-Lösung ausgekocht, mit Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet, fein gepulvert und im Soxhlet-Apparat mit DMF extrahiert, bis das ablaufende Lsgm. praktisch farblos war (ca. 7 Tage). Das zurückbleibende pulvrige Produkt wurde mit Aceton gewaschen, getrocknet und ausgewogen.

PK 1 aus 7 und 29, bräunlichrot, 68 % Ausb.

$(C_{18}H_{12}N_4)_n$ $(284,3)_n$

Ber. C 76,04 H 4,25 N 19,71
Gef. C 70,07 H 4,33 N 16,98

IR: Keine C=O-Bande, sonst identisch mit WITTIG-Produkt.

Poly[alt-(2.5-dimethoxy-p-phenylen-vinylen)-(2.6-benzo-[1.2-d;4.5-d']diimidazolylen-vinylen)] (PK 2) aus 7 und 30, rot, 89 % Ausb.

$(C_{20}H_{16}N_4O_2)_n$ $(344,4)_n$

Ber. C 69,76 H 4,68 N 16,27
Gef. C 64,02 H 4,89 N 15,10

Poly[alt-(2.5-thienylen-vinylen)-(2.6-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolylen-vinylen)] (PK 3) aus 7 und 31, schwarzviolett, 92 % Ausb.

$(C_{16}H_{10}N_4S)_n$ $(290,3)_n$

Ber. C 66,19 H 3,47 N 19,30 S 11,04
Gef. C 62,85 H 3,83 N 14,96 S 7,97

Poly[alt-(p-phenylen-vinylen)-(1.7-dimethyl-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 4) aus 8 und 29, rot, 72 % Ausb.

$(C_{20}H_{16}N_4)_n$ $(312,4)_n$

Ber. C 76,90 H 5,16 N 17,94
Gef. C 71,28 H 5,18 N 15,96

Poly[alt-(2.5-dimethoxy-p-phenylen-vinylen)-(1.7-dimethyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 5) aus 8 und 30, dunkelrot, 45 % Ausb.

$(C_{22}H_{20}N_4O_2)_n$ $(372,4)_n$

Ber. C 70,95 H 5,41 N 15,04
Gef. C 64,23 H 5,51 N 13,64

Poly[alt-(2.5-thienylen-vinylen)-(1.7-dimethyl-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 6) aus 8 und 31, violett, 77 % Ausb.

$(C_{18}H_{14}N_4S)_n$ $(318,4)_n$

Ber. C 67,90 H 4,43 N 17,60 S 10,07
Gef. C 61,04 H 4,52 N 14,41 S 7,59

Poly[alt-(p-phenylen-vinylen)-(1.7-diphenyl-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 7) aus 9 und 29, hellrot, 36 % Ausb.

$(C_{30}H_{20}N_4)_n$ $(436,5)_n$ Ber. C 82,54 H 4,62 N 12,84
Gef. C 79,84 H 4,76 N 12,39

Poly[alt-(2.5-dimethoxy-p-phenylen-vinylen)-(1.7-diphenyl-benzo[1.2-d;4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 8) aus 9 und 30, rot, 60 % Ausb.

$(C_{32}H_{24}N_4O_2)_n$ $(496,6)_n$

Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28
Gef. C 73,83 H 5,07 N 11,19

Poly[alt-(2.5-thienylen-vinylen)-(1.7-diphenyl-benzo[1.2-d;-4.5-d']diimidazolylen-(2.6)-vinylen)] (PK 9) aus 9 und 31, rotbraun, 78 % Ausb.

$(C_{28}H_{18}N_4S)_n$ $(442,5)_n$

Ber. C 75,99 H 4,10 N 12,66 S 7,25
Gef. C 69,86 H 4,27 N 11,34 S 6,20

Die nach der KNOEVENAGEL-Methode dargestellten Polykondensate PK 1 - PK 9 liegen in der all-trans-Form vor. Ueber ihr thermisches Verhalten vgl. 3.4., S. 66 ff.

6. Literaturverzeichnis

1) G.Kossmehl, M.Härtel und G.Manecke, Makromol. Chem. 131, 15 (1970)
2) G.Manecke, D.Zerpner und G.Kossmehl, Makromol. Chem. 147, 35 (1971)
3) G.Kossmehl und G.Manecke, Chem.-Ing.-Tech. 39 (1967) a) 1041, b) 1079
4) G.Kossmehl, M.Härtel und G.Manecke, Makromol. Chem. 131, 37 (1970)
5) G.Drefahl, R.Kühmstedt, H.Oswald und H.-H.Hörhold, Makromol. Chem. 131, 89 (1970)
6) G.Manecke und W.E.Wille, Makromol. Chem. 133, 61 (1970)
7) G.Manecke, W.E.Wille und G.Kossmehl, Makromol. Chem. 160, 111 (1972)
8) US-Pat. 3 255195 (7.6.1966); Erf.: R.E.Benson
9) G.Manecke und D.Wöhrle, Makromol. Chem. 116, 36 (1968)
10) W.Hanke, Z. Chem. 6, 69 (1966)
11) G.Manecke und D. Wöhrle, Makromol. Chem. 120, 176 (1968)
12) G.Manecke, D.Wöhrle und G.Kossmehl, J. Polymer Sci. Part C 22, 463 (1968)
13) G.Manecke und D.Wöhrle, Makromol. Chem. 102, 1 (1967)
14) R.G.Kepler, P.E.Bierstedt und R.E.Merrifield, Physic. Rev. Letters 5, 503 (1960)
15) D.S.Acker, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, L.R.Melby, R.E.Benson und W.E.Mochel, J. Amer. chem. Soc. 82, 6408 (1960)
16) L.R.Melby, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, R.E.Benson und W.E.Mochel, J. Amer. chem. Soc. 84, 3374 (1962)
17) H.Akamatu, H.Inokuchi und Y.Matsunaga, Nature 173, 168 (1954)
18) H.Akamatu, H.Inokuchi und Y.Matsunaga, Bull. chem. Soc. Japan 29, 213 (1956)
19) S.B.Mainthia, P.L.Kronick und M.M.Labes, J. chem. Physics 41, 2206 (1964)

20) S.B.Mainthia, P.L.Kronick, H.Ur, E.F.Chapman und M.M. Labes, 144th Meeting of the American Chemical Society (Los Angeles, April, 1., 1963)
21) S.Lüttke, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1970
22) M.Härtel, G.Kossmehl, G.Manecke, W.Wille, D.Wöhrle und D.Zerpner, Angew. Makromol. Chem. 29/30, 307 (1973)
23) G.Kossmehl, I.Dornacher und G.Manecke, Makromol. Chem. 175, 1359 (1974)
24) A.Pochettino, Acad. Lincei Rendic. 15, 355 (1906)
25) L.S.Efros, Zh. obšč. Chim. 22, 1015 (1952)
26) K.Hofmann: Imidazole and its derivatives, Part I, Interscience Publishers, New York, 1953
27) L.S.Efros, V.I.Minkin und K.V.Veksler, Zh. Vses. Khim. Obshchest. 13, 710 (1968)
28) K.Mitsuhashi und C.S.Marvel, J. Polymer Sci. Part A 3, 1661 (1965)
29) J.Higgins und C.S.Marvel, J. Polymer Sci. Part A-1 8, 171 (1970)
30) H.Vogel und C.S.Marvel, J. Polymer Sci. 50, 511 (1961)
31) H.Vogel und C.S.Marvel, J. Polymer Sci. Part A 1, 1531 (1963)
32) M.A.Phillips, J. chem. Soc. [London], 1931, 1143
33) M.A.Phillips, J. chem. Soc. [London], 1928, 172
34) M.A.Phillips, J. chem. Soc. [London], 1928, 2393
35) A.Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1648 (1878)
36) H.Krauch und W.Kunz: Reaktionen der Organischen Chemie, 3. Aufl., Dr. A.Hüthig - Verlag, Heidelberg, 1966
a) 345, b) 644
37) L.S.Efros, Zh. obšč. Chim. 22, 1008 (1952)
38) J.Arient, J.Marhan und H.Täublova, Collect. czechoslov. Commun. 25, 1602 (1960)
39) D.W.Hein, R.J.Alheim und J.J.Leavitt, J. Amer. chem. Soc. 79, 427 (1957)
40) Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1954, Bd. VII, 1
a) 486, b) 442
41) A.Bloom und A.R.Day, J. org. Chemistry 4, 14 (1939)

42) H.Baganz, Angew. Chem. 68, 151 (1956)
43) H.Schubert und G.Böhme, Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, math.-naturwiss. R. 8, 1037 (1959); vgl. C. A. 55, 12389b
44) W.Schütze, J. Prakt. Chem. 4. Reihe 24, 164 (1964)
45) DBP 942327 (3.5.1956), BASF; Erf.: H.Spänig und H.R. Hensel; vgl. C. A. 52, 14703f
46) H.R.Hensel, Chem. Ber. 98, 1325 (1965)
47) W.Knobloch und H.Niedrich, Chem. Ber. 91, 2562 (1958)
48) J.Arient und J.Marhan, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 124 (1960)
49) O.Kym und L.Ratner, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3238 (1912)
50) K.Fries und J.Empson, Liebigs Ann. Chem. 389, 345 (1912)
51) E. Campaigne, R.L.Thompson und J.E.Van Verth, J. med. pharmac. Chem. 1, 577 (1959)
52) S.J.Angyal, P.J.Morris, J.R.Tetaz und J.G.Wilson, J. chem. Soc. [London], 1950, 2141
53) J.H.Wood und R.E.Gibson, J. Amer. chem. Soc. 71, 393 (1949)
54) J.H.Wood, C.C.Tung, M.A.Perry und R.E.Gibson, J. Amer. chem. Soc. 72, 2992 (1950)
55) C.Sone, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1197 (1964)
56) J.M.Griffig und L.F.Salisbury, J. Amer. chem. Soc. 70, 3416 (1948)
57) R.Weidenhagen, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 B, 2263 (1936)
58) T.R.Govindachari und K.Nagaryan, Indian J. Chem. 2, 169 (1964)
59) W.R.Sullivan, J. med. Chem. 13, 784 (1970)
60) US-Pat. 2 463264 (1.3.1949), CIBA Ltd.; Erf.: C.Gränacher und F.Ackermann; vgl. C. A. 43, 8173i
61) US-Pat. 2 488094 (15.11.1949), CIBA Ltd.; Erf.: C.Gränacher und F.Ackermann; vgl. C. A. 44, 2249i
62) Schw. Pat. 332135 (15.10.1958), CIBA Ltd.; Erf.: A.E.Siegrist und F.Ackermann; vgl. C. A. 53, 5287f
63) Brit. Pat. 600696 (15.4.1948), Soc. pour l'ind. chim. à Bâle; vgl. C. A. 42, 7342c

64) H.-J.Bestmann, R.Armsen und H.Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969)
65) L.S.Efros, Khim. Geterosikl. Soedin., 1970, 1004
66) Brit. Pat. 889186 (7.2.1962), National Cash Register Co.; vgl. C. A. 56, 15517b
67) R.Guglielmetti, E.Pretelli und E.J.Metzger, Bull. Soc. chim. France 1967, 2824
68) R.A.D.Johnstone und S.D.Ward, J. chem. Soc. [London] C, 1968, 2540
69) S.-O.Lawesson, G.Schroll, J.H.Bowie und R.G.Cooks, Tetrahedron 24, 1875 (1968)
70) T.Nishiwaki, J. chem. Soc. [London] C, 1968, 428
71) R.A.Khmelnitskii, A.N.Kost, K.Kondal Reddi und V.I. Vysotskii, J. org. Chem. USSR 5, 1133 (1969)
72) T.Kurosaki und P.R.Young, J. Polymer Sci. C-1 und 2 23, 57 (1966)
73) A.Katritzky: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Academic Press New York and London, 1971
a) Vol.IV, 337, b) Vol. III, 99
74) M.M.Cordes und J.L.Walter, Spectrochim. Acta [London] 24 A, 1421 (1968)
75) P.Bassignani, C.Cogrossi, M.Gandino und P.Merli, Spectrochim. Acta [London] 21, 605 (1965)
76) D.H.Williams und J.Fleming: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968
77) H.D.Hartough: Thiophene and its derivatives, Interscience Publishers, New York, 1952
78) G.Drefahl und G.Plötner, Chem.Ber. 94, 907 (1961)
79) H.Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959)
80) K.W.Hausser, R.Kuhn und A.Smakula, Z. physik. Chem. B 29, 363 (1935)
81) G.Drefahl und G.Plötner, Chem. Ber. 91, 1281 (1958)
82) G.Kortüm und G.Dreesen, Chem Ber. 84, 182 (1951)
83) L.I.Boguslavskii und A.V.Vannikov: Organic Semiconductors and Biopolymers, Plenum Press, New York-London, 1970

84) C.Hamann, Physica Status solidi [Berlin] 12, 483/533 (1965)
85) J.Danhäuser und G.Manecke, Makromol. Chem. 84, 238 (1965)
86) F.Kehrmann und G.Betsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2096 (1897)
87) A.Lüttringhaus und G.Schill, Chem. Ber. 93, 3048 (1960)
88) D.E.Burton, K.Clarke und C.W.Gray, J. chem. Soc. [London] , 1965, 438

Lebenslauf

Am 27. 1. 1942 wurde ich, Lothar Brandt, in Berlin als Sohn von Prof. Dr. jur. Günter Brandt und seiner Ehefrau Dr. Gerda Brandt, geb. Bluhm, geboren.

Ich besuchte ab 1948 zunächst die Volksschule in Berlin-Tiergarten, ab 1951 das Französische Gymnasium in Berlin-Wedding, wo ich im März 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin im Fach Chemie immatrikuliert und legte dort am 30. 5. 1963 die Diplomvorprüfung ab. Nach der im Wintersemester 1965/66 bestandenen mündlichen Diplomhauptprüfung begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin meine Diplomarbeit über " Darstellung von Derivaten des 2.4(5)-Diphenylimidazols ", die ich im Februar 1967 beendete. Während der folgenden Jahre fertigte ich neben meiner Tätigkeit als Assistent im obengenannten Institut die vorliegende Dissertation an, die im Oktober 1974 abgeschlossen wurde.

Während meines Studiums der Chemie besuchte ich einige Vorlesungen und Uebungen der Fächer Mathematik und Psychologie sowie des Fachs Mineralogie, das ich als Nebenfach gewählt habe.